

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-053822

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 20/26

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-209680

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.2002

(72)Inventor : SATO KENICHIRO
SUGAZAKI ATSUSHI
KUNIDA KAZUTO

(54) POSITIVE ACTING RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive acting resist composition which is suitably used in a super-microlithography process and other photofabrication processes of manufacturing a VLSI and a high-capacity microchip and has excellent line edge roughness and further a positive acting resist composition which has superior resolving power, defocusing latitude, and an exposure margin in contact-hole pattern formation.

SOLUTION: The positive acting resist composition contains a resin which has specific repetitive units and increase in speed of solution in an alkali liquid developer through reaction of acid, (B) a compound producing acid by irradiation with an active light beam or radiation, (C) a solvent, and (D) a surface active agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-53822

(P2004-53822A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004. 2. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	G03F 7/039 601	2H025
C08F 20/26	C08F 20/26	4J100
H01L 21/027	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2002-209680 (P2002-209680)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成14年7月18日 (2002. 7. 18)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100105647
			弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343
			弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 超 L S I や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブ리케이션プロセスに於いて好適に使用することができ、ラインエッジラフネスが良好なポジ型レジスト組成物、また更にコンタクトホールパターン形成において解像力及びデフォーカスラチチュード、露光マージンにも優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

【解決手段】 特定の繰り返し単位を有する酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 溶剤及び(D) 界面活性剤を含有するポジ型レジスト組成物。

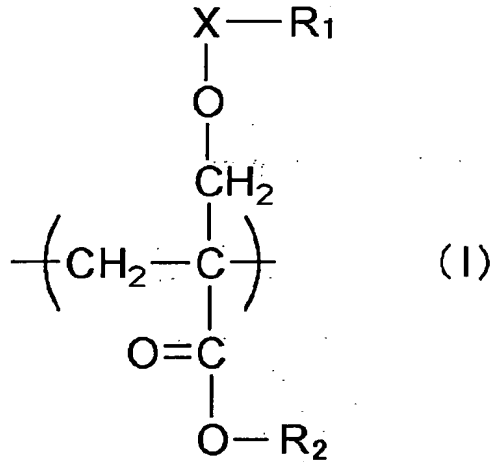
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 溶剤及び (D) 界面活性剤を含有するポジ型レジスト組成物。

【化 1】



10

20

式 (I) において、 R_1 は水素原子又は炭化水素基を表す。 R_2 は炭化水素基を表す。 X は単結合又はカルボニル基を表す。

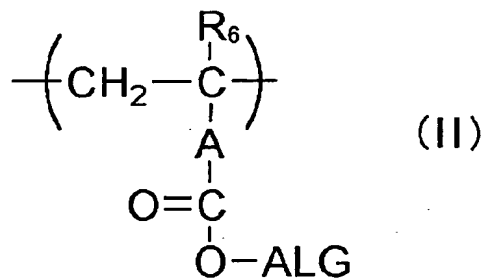
【請求項 2】

更に (E) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】

(A) 成分の樹脂が、更に下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2】

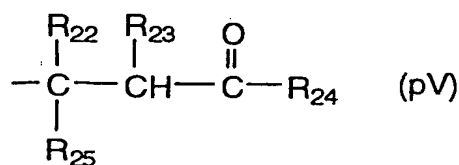
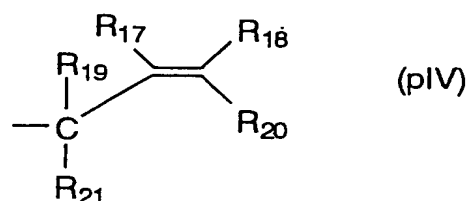
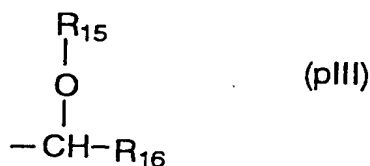
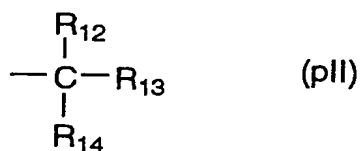
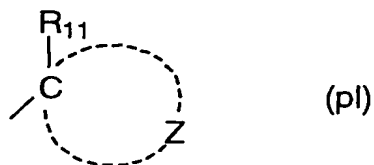


30

一般式 (II) において、 R_6 は水素原子又はメチル基を表し、 A は単結合又は連結基を表し、 ALG は下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p V) のいずれかを表す。

40

【化 3】



式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$\text{R}_{12} \sim \text{R}_{16}$ は、各々独立に、炭素数 1～4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のうち少なくとも 1 つ、及び R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数 1～4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ は、各々独立に、炭素数 1～4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【請求項 4】

(A) 成分の樹脂が、更に下記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

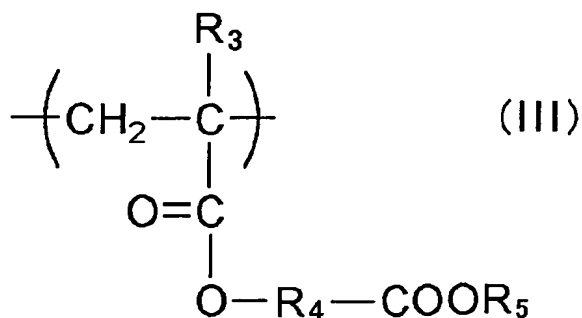
10

20

30

40

【化 4】



10

式 (III) において、

R₃ は水素原子又はメチル基を表す。

R₄ は脂環式炭化水素基を有する連結基を表す。

R₅ は酸の作用により脱離する基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関する。 20

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 (XeCl、KrF、ArF等) を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】

30

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。

これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適しているが、ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的にはなお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化等の問題があり、なお改善を要する点が多い。

【0004】

40

ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【0005】

特開平9-73173号公報は、高解像性、高感度、優れたドライエッチング耐性を有するレジスト組成物、また、レジストパターンの現像時にクラックの発生やパターンの剥離を低減するパターン形成方法を目的として、低級アルキル基が結合した脂環式炭化水素基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する樹脂の使用を開示している。

特開平8-259626号は、透明性、耐ドライエッチング性を維持しつつ、解像度及 50

び現像液に対する溶解性に優れたレジスト組成物を提供することを目的として、側鎖に有橋環式炭化水素基にエステル基を介して結合する酸分解性基を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位を含有する重合体の使用を開示している。

【0006】

特開2000-131847号は、A r F光の透過性、基板への密着性、感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性に優れたレジスト組成物として、ヘテロアルキルアクリレートを含有する繰り返し単位を有する樹脂を含有するレジスト組成物を記載している。

【0007】

しかしながら、これら従来のレジスト材料を用いても、ラインエッジラフネスの改良が望まれていた。また、コンタクトホールパターン形成において高い解像力と広いデフォーカスラチチュード及び露光マージンなどの諸性能における改良が望まれていた。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、超L S Iや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブ리케이션プロセスに於いて好適に使用することができ、ラインエッジラフネスが良好なポジ型レジスト組成物、また更にコンタクトホールパターン形成において解像力及びデフォーカスラチチュード、露光マージンにも優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記の構成によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

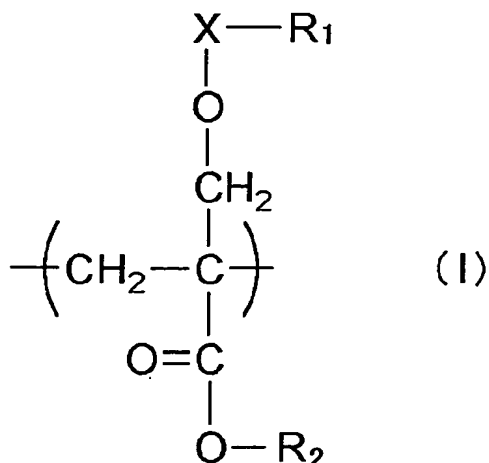
【0010】

(1) (A) 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有する酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 溶剤及び(D) 界面活性剤を含有するポジ型レジスト組成物。

【0011】

【化5】

30



40

【0012】

式(I)において、 R_1 は水素原子又は炭化水素基を表す。 R_2 は炭化水素基を表す。 X は単結合又はカルボニル基を表す。

【0013】

(2) 更に(E) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

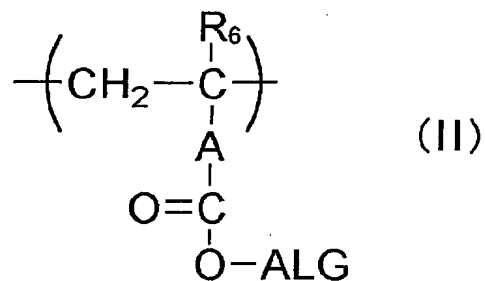
50

【 0 0 1 4 】

(3) (A) 成分の樹脂が、更に下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 5 】

【化 6】



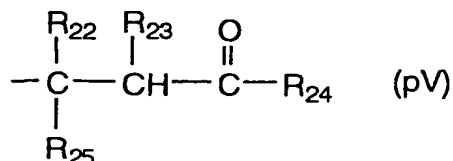
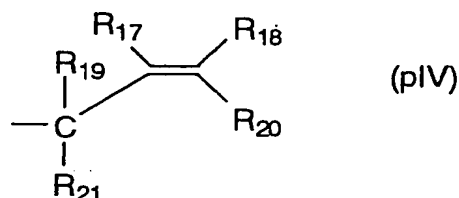
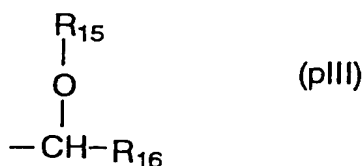
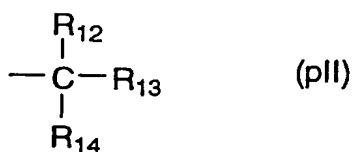
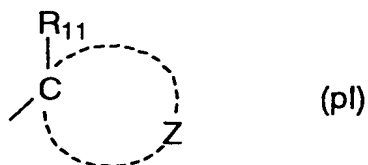
10

【 0 0 1 6 】

一般式 (I I) において、 R_6 は水素原子又はメチル基を表し、 A は単結合又は連結基を表し、 ALG は下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p V) のいずれかを表す。

【 0 0 1 7 】

【化 7】



10

20

30

【0018】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、及び R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

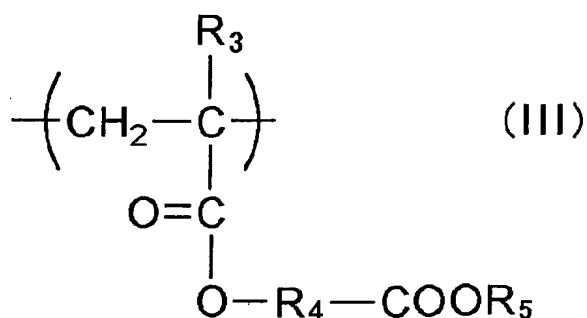
【0019】

(4) (A) 成分の樹脂が、更に下記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0020】

50

【化 8】



10

【0021】

式 (I I I) において、

R₃ は水素原子又はメチル基を表す。R₄ は脂環式炭化水素基を有する連結基を表す。R₅ は酸の作用により脱離する基を表す。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

【0023】

20

〔1〕樹脂 (A)

本発明における樹脂 (A) は、上記した一般式 (I) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂 (「酸分解性樹脂」ともいう) である。

【0024】

まず、一般式 (I) で表される繰り返し単位について説明する。

式 (I) において、R₁ は水素原子又は炭化水素基を表す。R₂ は炭化水素基を表す。X は単結合又はカルボニル基を表す。

R₁ 及び R₂ はとしの炭化水素基は、例えば、直鎖、分岐又は環状のアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20) であり、置換基を有していてもよく、また、アルキル基の鎖中に酸素原子などのヘテロ原子を有していてもよい。例えば、メチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基、直鎖、分岐又は環状ヘキシル基、アダマンチル、ノルボルニル、ブチロラクトン、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナラクトンなどを挙げるができる。

30

R₁ 及び R₂ としてアルキル基が有していてもよい置換基としては、カルボン酸基、オキソ基などを挙げるができる。

【0025】

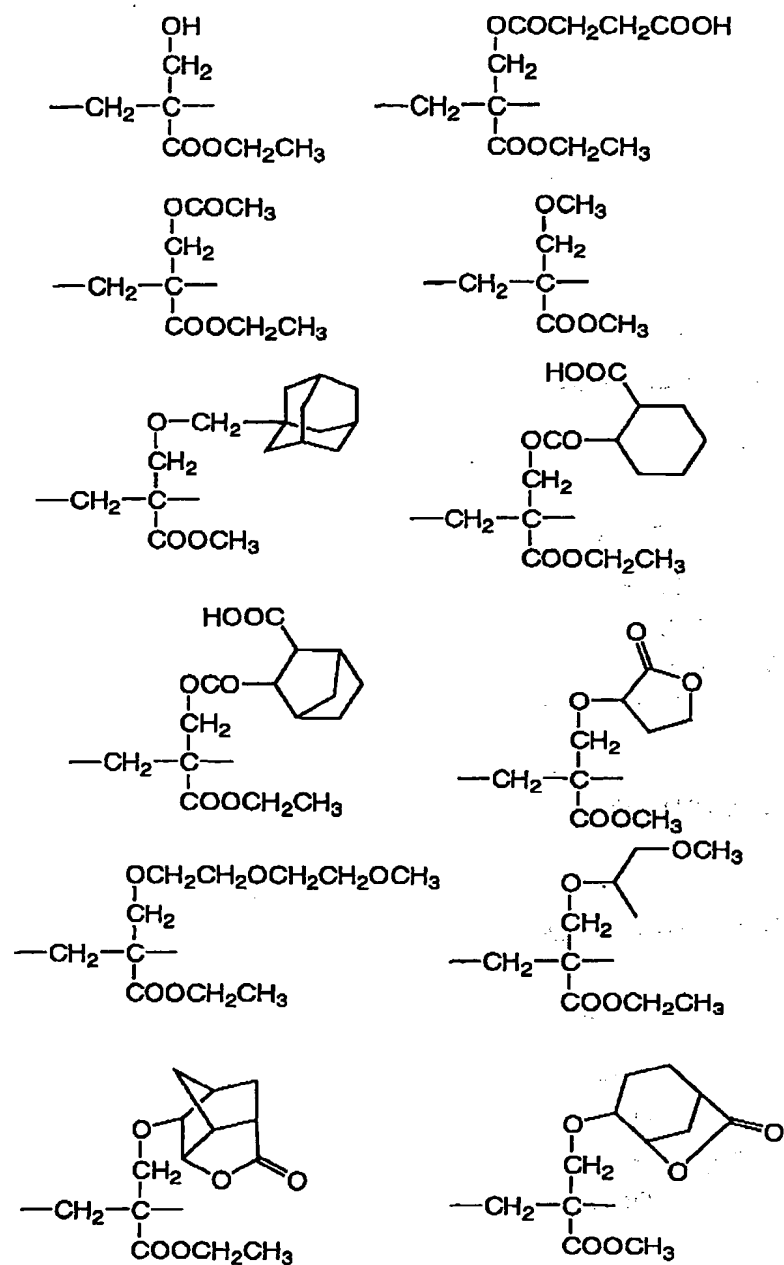
式 (I) で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、例えば、対応するアクリル化合物を出発として日本接着学会発行の『接着の技術』Vol. 14, No. 4. (1995) 通巻 37 号 p 2 記載の方法で合成することができる。

40

以下に、一般式 (I) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0026】

【化 9】



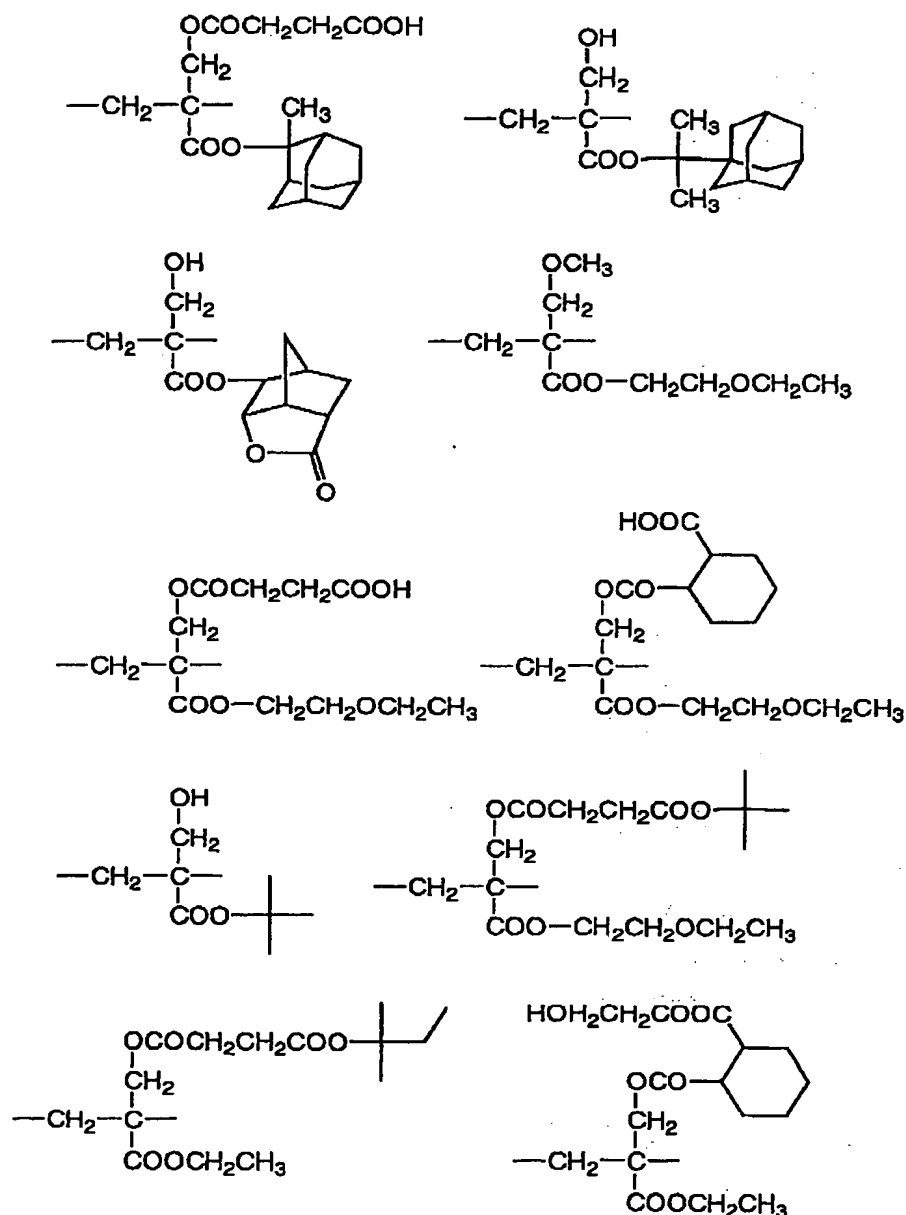
10

20

30

【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】



10

20

30

【0028】

また、樹脂(A)は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂であり、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性となる基(酸分解性基)を有する。この酸分解性基は、上記の一般式(I)の繰り返し単位中に有していてもよいし、他の繰り返し単位中に含有していてもよい。

40

酸分解性基としては、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基で示される基を挙げることができる。更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-A^0-O-B^0$ で示される基が挙げられる。

ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基もしくはラクトン基を示す。 B^0 は、 $-A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基、環状アルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び

50

$R^{04} \sim R^{06}$ の内の 2 つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は単結合もしくは、置換基を有していてもよい 2 価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい 2 価以上の芳香族基を示す。

【0029】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数 1～4 個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数 3～30 個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数 2～4 個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6～14 個のものが好ましい。環状のアルキル基としては、炭素数 3～30 個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げる事ができる。アラルキル基としては、炭素数 7～20 個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。

10

【0030】

また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・*n*-ブトキシ基・イソブトキシ基・*sec*-ブトキシ基・*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げる事ができる。

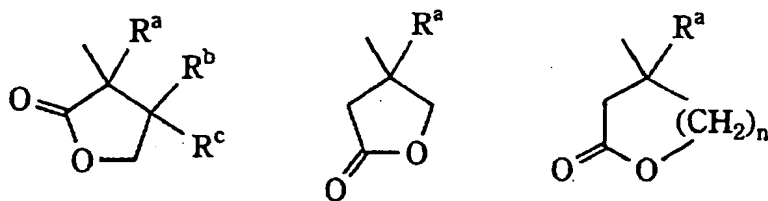
20

また、上記ラクトン基としては、下記構造のものが挙げられる。

【0031】

30

【化 11】



【0032】

40

上記式中、 R^a 、 R^b 、 R^c は各々独立に、水素原子、炭素数 1～4 個のアルキル基を表す。 n は、2 から 4 の整数を表す。

【0033】

露光用の光源として ArF エキシマレーザーを使用する場合には、酸の作用により分解する基として、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される基を用いることが好ましい。ここで、 R_0 としては、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基、上記ラクトン基等を挙げる事が

50

できる。X₁は、酸素原子、硫黄原子を表すが、好ましくは酸素原子である。

【0034】

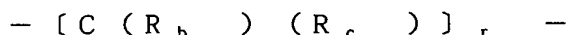
尚、樹脂(A)は、解像力、デフォーカスラチチュードを向上させる点で、更に上記一般式(II)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0035】

一般式(II)において、R₆は水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは上記一般式(pI)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む基である。

【0036】

Aの連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記Aにおけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R_b、R_cは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。

【0037】

一般式(pI)～(pV)において、R₁₂～R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0038】

R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0039】

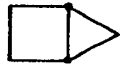
【化12】

10

20

30

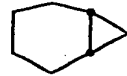
40



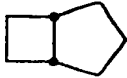
(1)



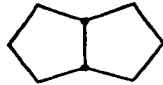
(2)



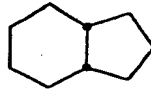
(3)



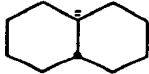
(4)



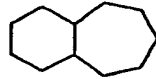
(5)



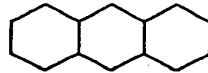
(6)



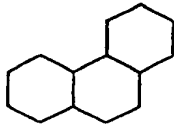
(7)



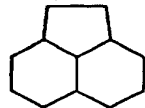
(8)



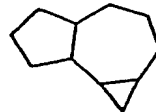
(9)



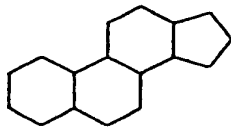
(10)



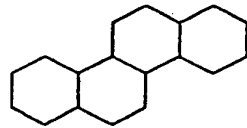
(11)



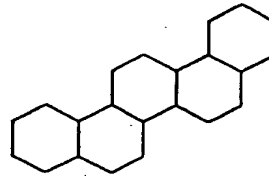
(12)



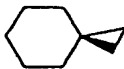
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



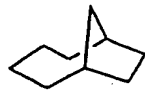
(23)



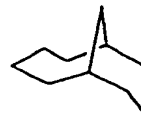
(24)



(25)



(26)



(27)

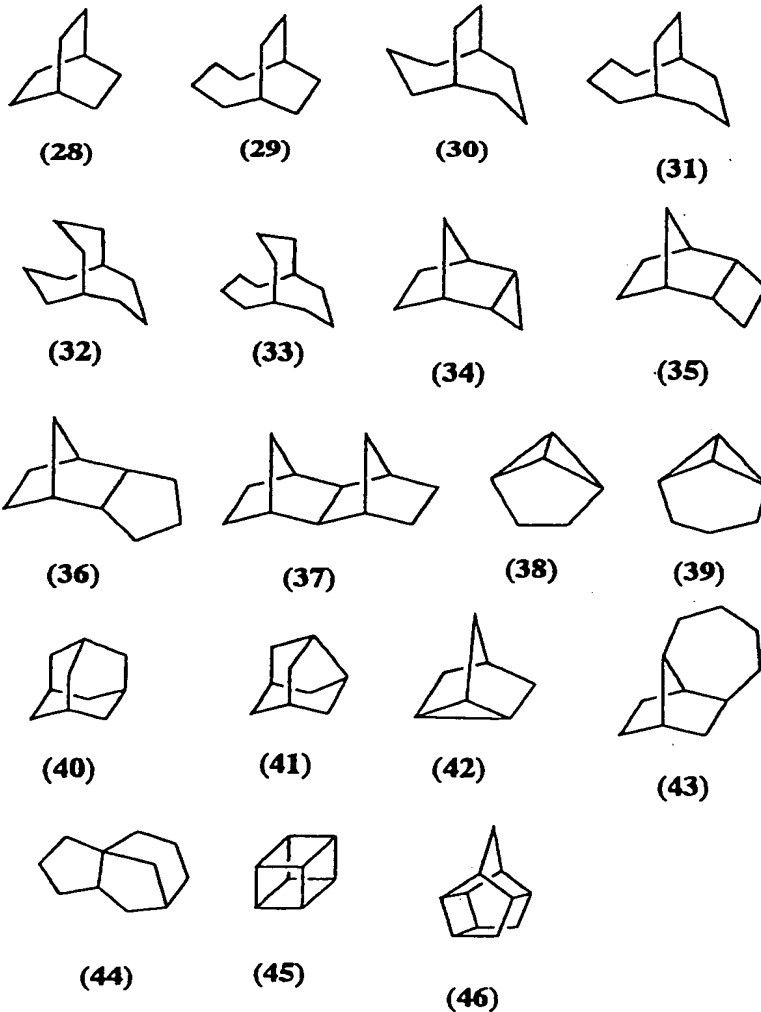
10

20

30

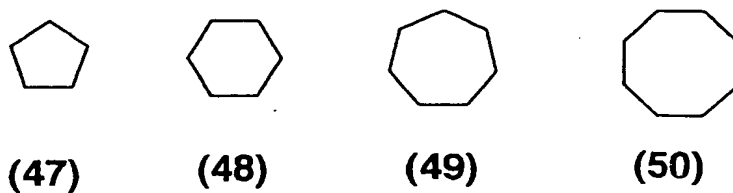
40

【 0 0 4 0 】
 【 化 1 3 】



【 0 0 4 1 】

【 化 1 4 】



【 0 0 4 2 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

【 0 0 4 3 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低

級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。

置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ～ 4 個のものを挙げることができる。

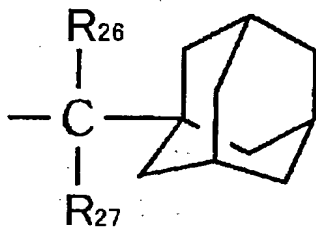
【 0 0 4 4 】

尚、走査型電子顕微鏡で観察時のパターンサイズの変動が少ない点（SEM 耐性）から、一般式（I I）において、A が単結合であり、A L G が下記で表される基である繰り返し単位が特に好ましい。

10

【 0 0 4 5 】

【 化 1 5 】



20

【 0 0 4 6 】

R_{26} 及び R_{27} は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

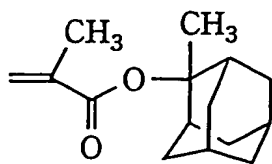
【 0 0 4 7 】

以下、一般式（I I）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

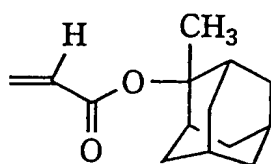
【 0 0 4 8 】

【 化 1 6 】

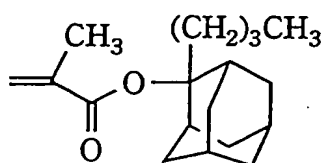
1



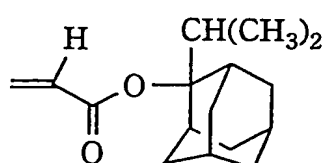
2



3

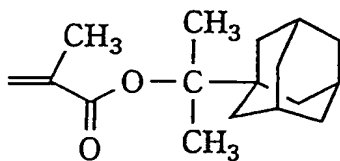


4

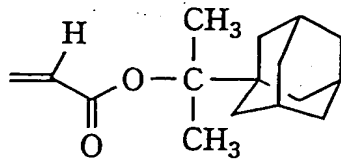


10

5

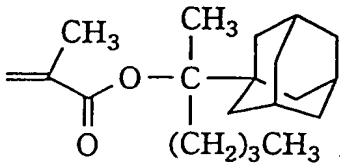


6

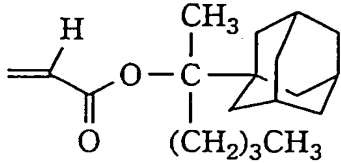


20

7



8

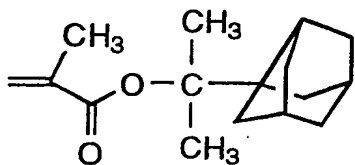


30

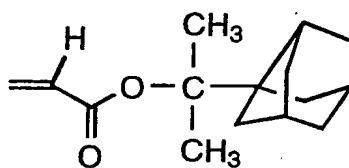
【 0 0 4 9 】

【 化 1 7 】

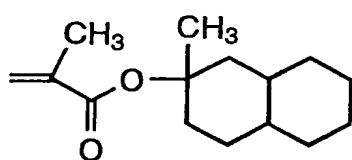
9



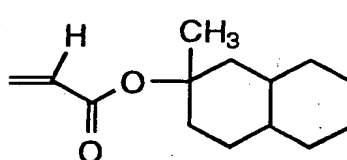
10



11

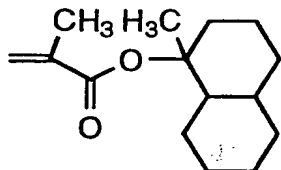


12

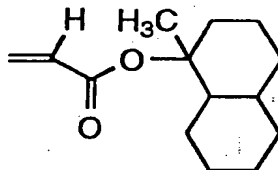


10

13

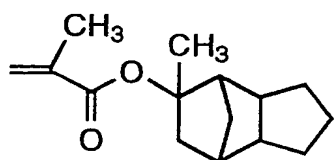


14

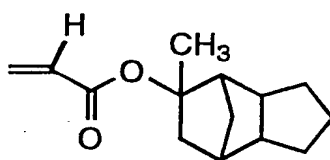


20

15



16

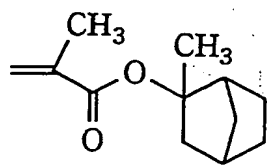


30

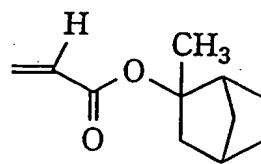
【 0 0 5 0 】

【 化 1 8 】

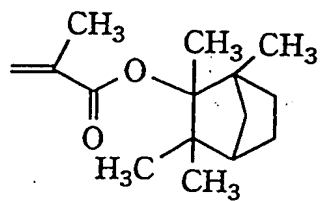
17



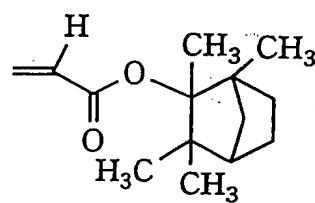
18



19

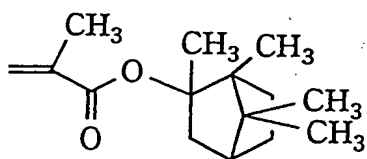


20

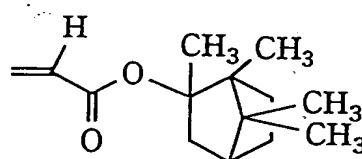


10

21

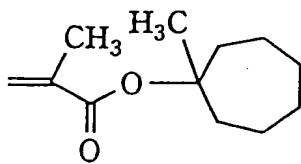


22

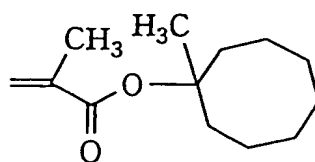


20

23



24

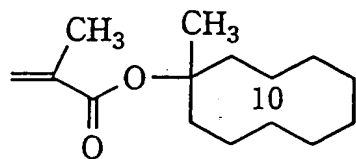


30

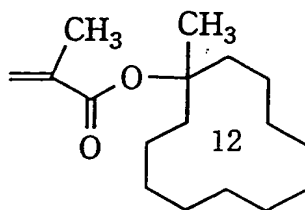
【 0 0 5 1 】

【 化 1 9 】

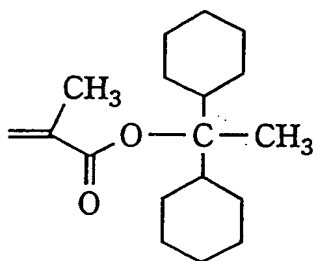
25



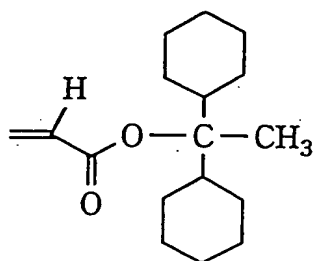
26



27

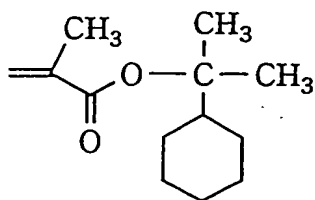


28

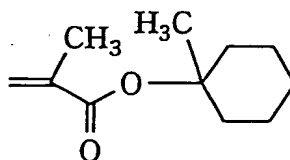


10

29



30

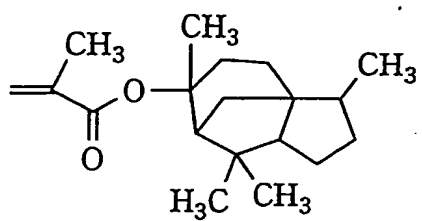


20

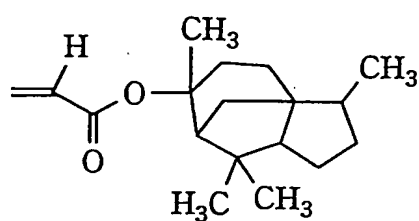
【 0 0 5 2 】

【 化 2 0 】

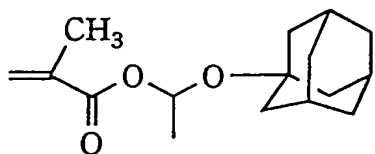
31



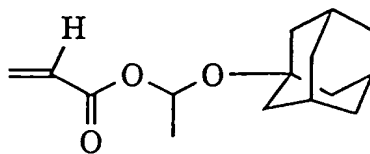
32



33

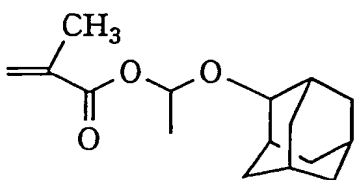


34

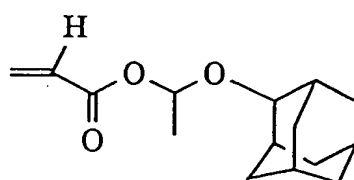


10

35



36

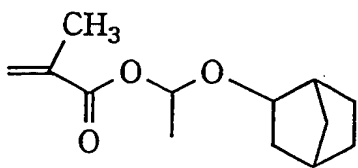


20

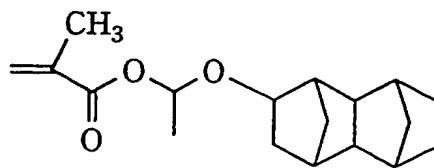
【 0 0 5 3 】

【 化 2 1 】

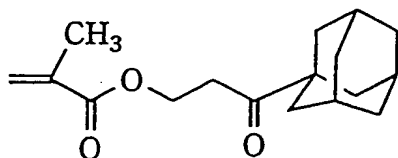
37



38

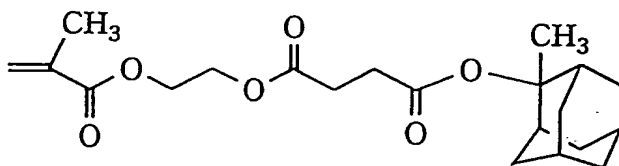


39



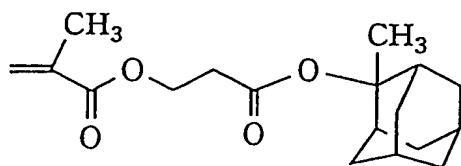
10

40



20

41



30

【0054】

また、露光マージンを向上させる点で、樹脂(A)は上記一般式(III)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0055】

式(III)における R_4 が有する脂環式炭化水素基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数6以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、更に6～25個、特に6～18個が好ましい。これらの脂環基は置換基を有していてもよい。脂環基の具体例及び脂環基が有していてもよい置換基については、前述の一般式(II)のALGの定義における $R_{11} \sim R_{25}$ としての脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基について挙げたものと同様のものを挙げることができる。

40

R_4 は、脂環式炭化水素基自体からなる2価の基であってもよいし、他の2価の連結基との組み合わせであってもよい。他の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げることができ、詳細には一般式(II)におけるAと同様である。

【0056】

R_5 の酸の作用により脱離する基とは、露光により酸発生剤から生じた酸の作用により脱

50

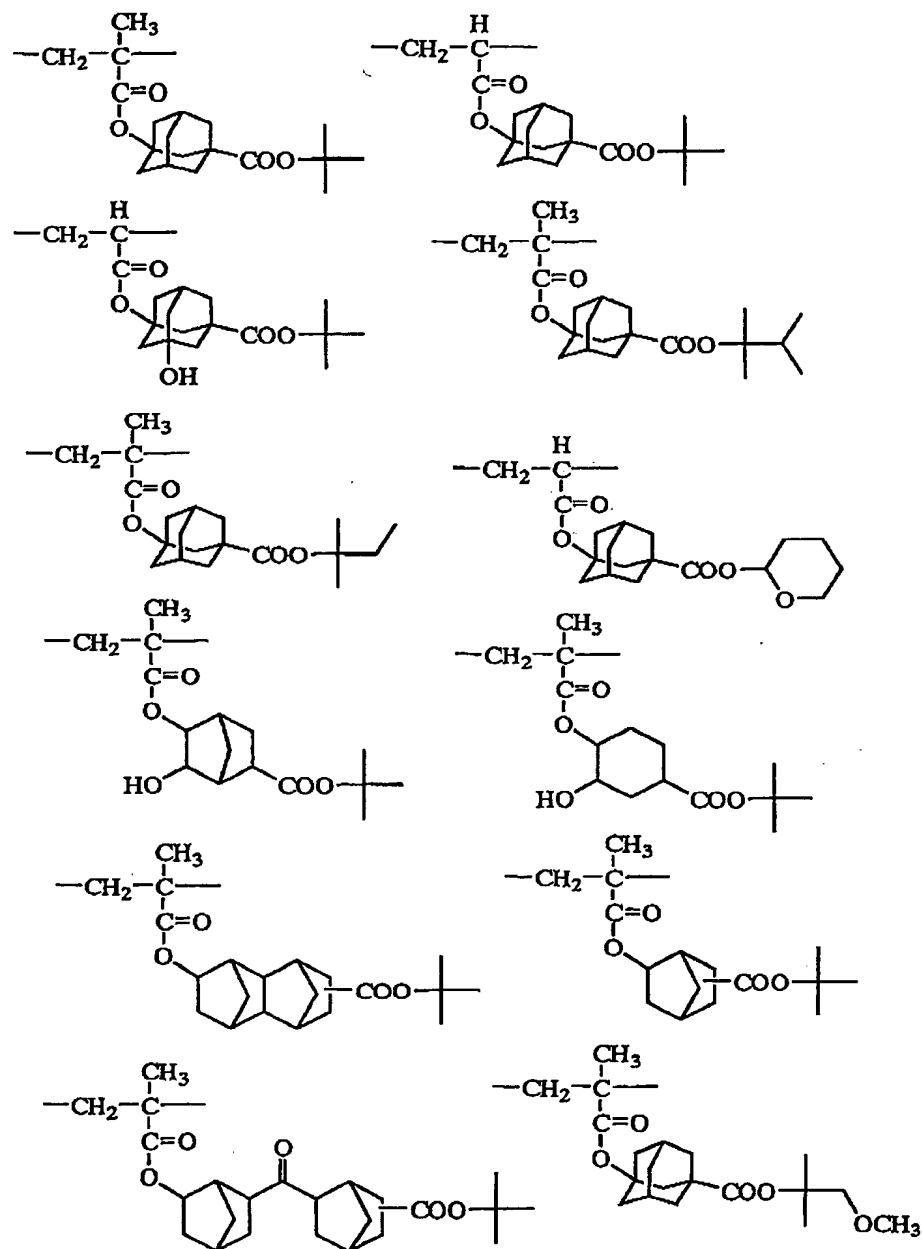
離する基であり、例えば、酸分解性基として上述した $-COOA^0$ で表される基における A^0 と同様の基を挙げることができる。

【0057】

以下に、式(111)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0058】

【化22】



10

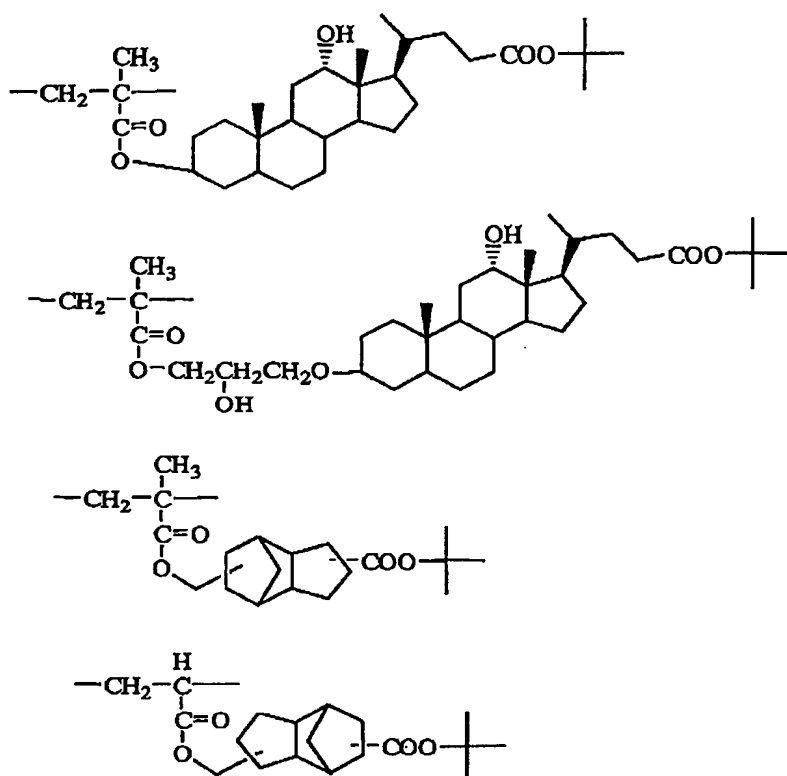
20

30

40

【0059】

【化23】



10

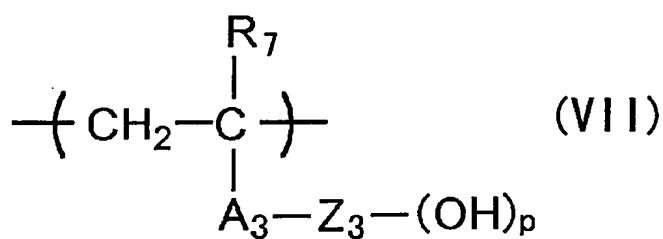
20

【0060】

また、樹脂（A）は、更に現像性を改良する上で一般式（VII）で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0061】

【化24】



30

【0062】

一般式（VII）において、 R_7 は水素原子又はメチル基を表す。

A_3 は単結合又は2価の連結基を表す。

Z_3 は $p+1$ 価の脂環式炭化水素基を表す。

40

p は1～3の整数を表す。

即ち、 $-\text{Z}_3 - (\text{OH})_p$ は、脂環式炭化水素基に水酸基が p 個置換した基を表す。

【0063】

A_3 の2価の連結基としては、一般式（I）におけるAと同様のものを挙げることができ、好ましい基についても同様である。

Z_3 の脂環式炭化水素基としては、一般式（I）における $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ としての脂環式炭化水素基を挙げることができ、好ましい基についても同様である。

p 個の水酸基は、 Z_3 の脂環式炭化水素基自体、及び、脂環式炭化水素が有する置換基部分のいずれで置換していてもよい。

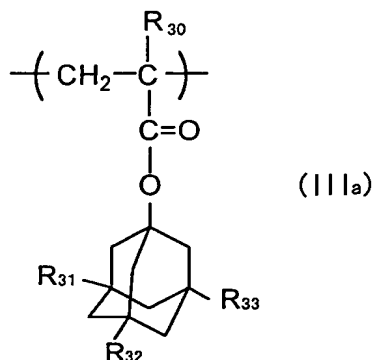
【0064】

50

尚、アンダー露光によるラインパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式(V I I)で表される繰り返し単位として、下記一般式(V I I a)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0065】

【化25】



10

【0066】

一般式(V I I a)中、 R_{30} は、水素原子又はメチル基を表す。

$R_{31} \sim R_{33}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。 20

【0067】

また、アンダー露光によるホールパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式(V I I a)で表される繰り返し単位において、 $R_{31} \sim R_{33}$ のうちの二つが水酸基であることが更に好ましい。

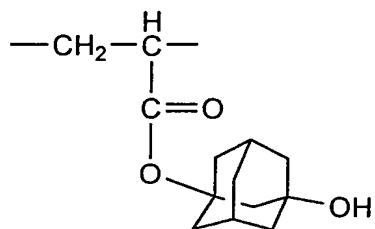
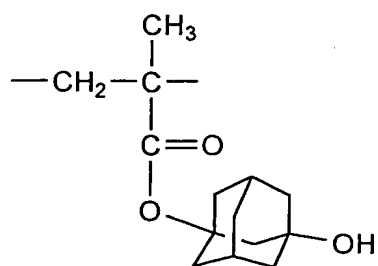
【0068】

以下に一般式(V I I)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

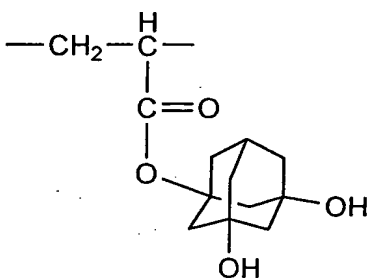
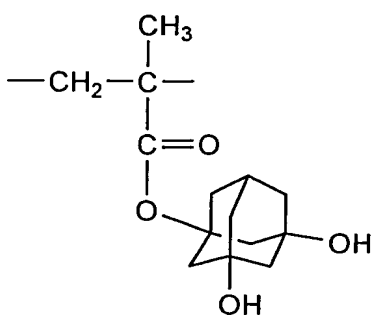
【0069】

【化26】

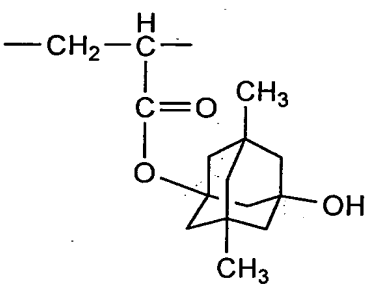
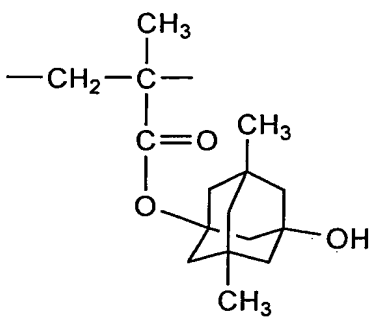
30



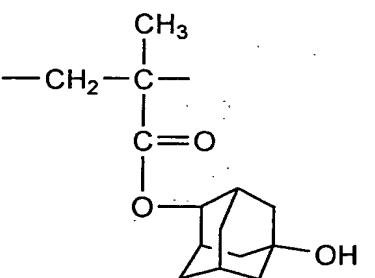
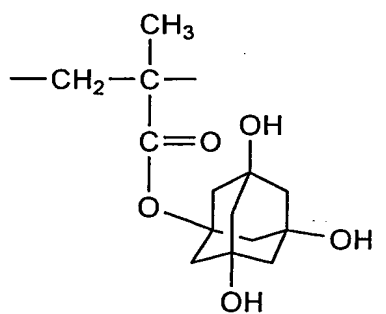
10



20



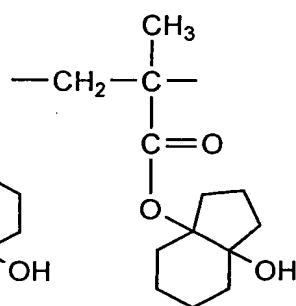
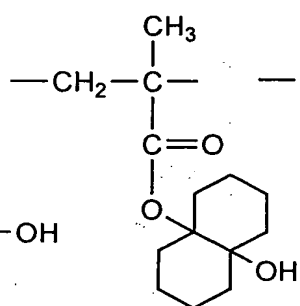
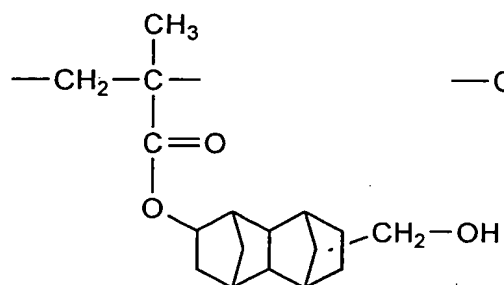
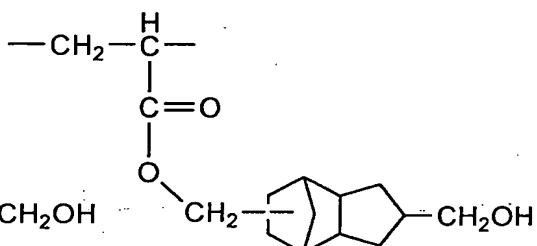
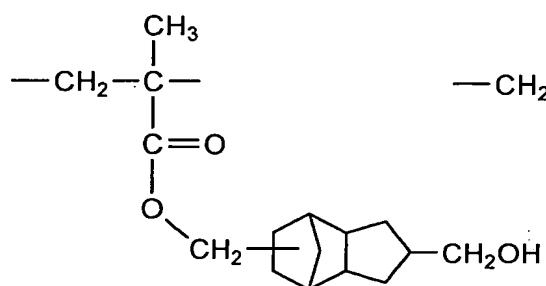
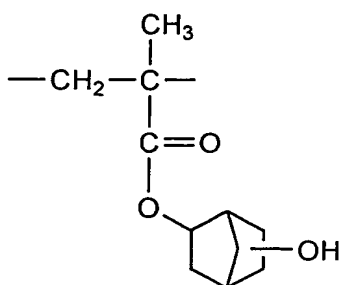
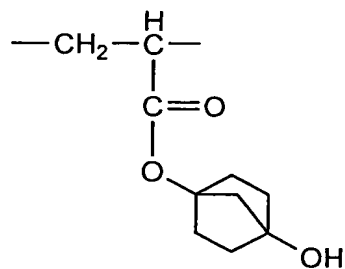
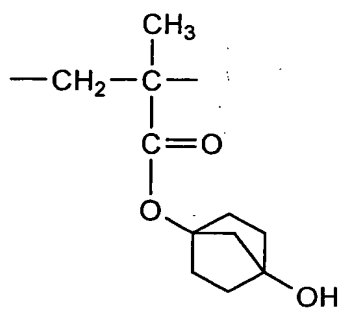
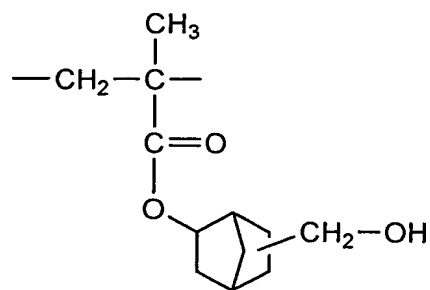
30



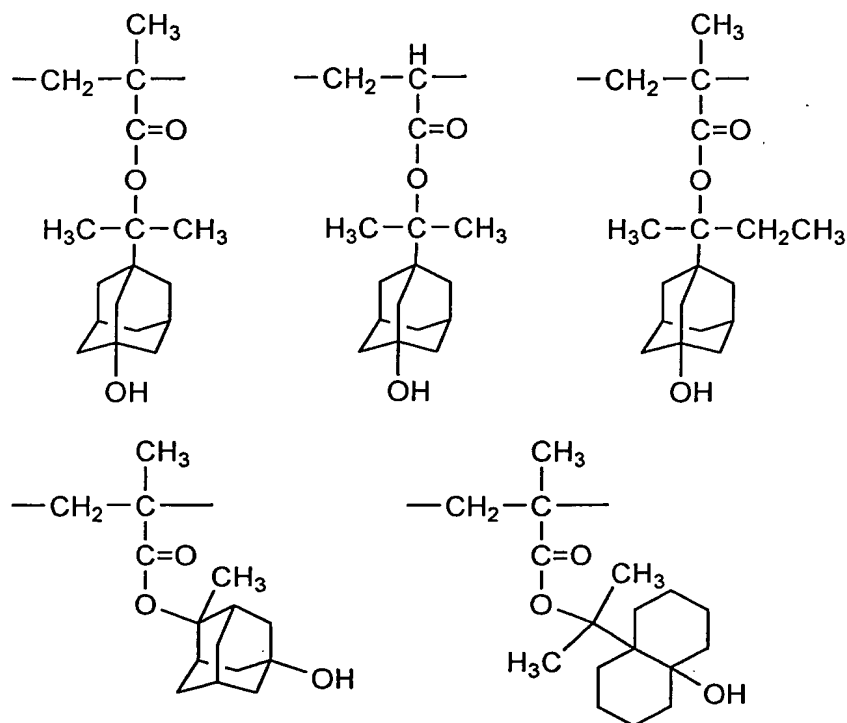
40

【 0 0 7 0 】

【 化 2 7 】



【 0 0 7 1 】
【 化 2 8 】



10

20

【0072】

また、樹脂（A）は、エッチング時のホール変形を抑制する点で、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、例えば、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトン等を有する繰り返し単位を挙げることができる。

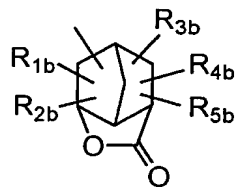
【0073】

例えば、シクロヘキサンラクトン等を有する繰り返し単位としては、下記一般式（V-1）及び（V-2）で表される基を有する繰り返し単位、ノルボルナンラクトン等を有する繰り返し単位としては下記一般式（V-3）及び（V-4）で表される基を有する繰り返し単位、アダマンタンラクトン等を有する繰り返し単位としては、下記一般式（V-1）で表される基を有する繰り返し単位を挙げることができる。

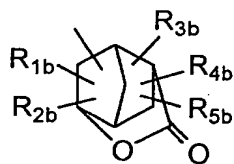
30

【0074】

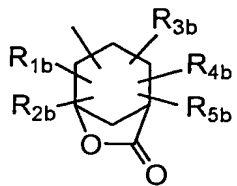
【化29】



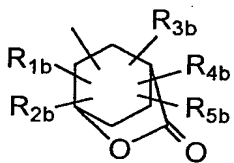
(V-1)



(V-2)



(V-3)



(V-4)

【0075】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0076】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【0077】

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~8個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3~8員環が挙げられる。

なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0078】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数2~5のアシル基、炭素数2~5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0079】

一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0080】

【化30】

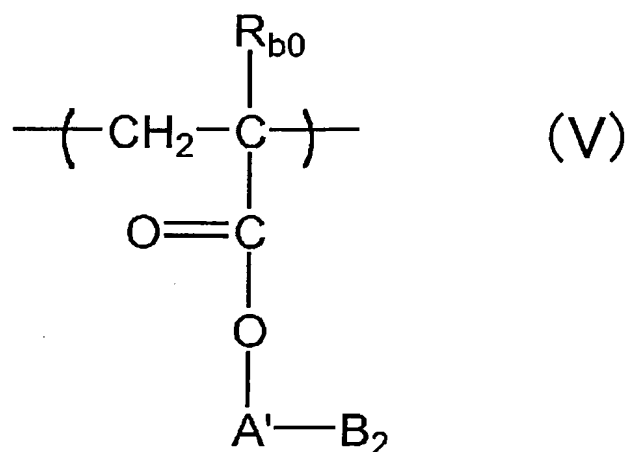
10

20

30

40

50



10

【0081】

一般式(V)中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

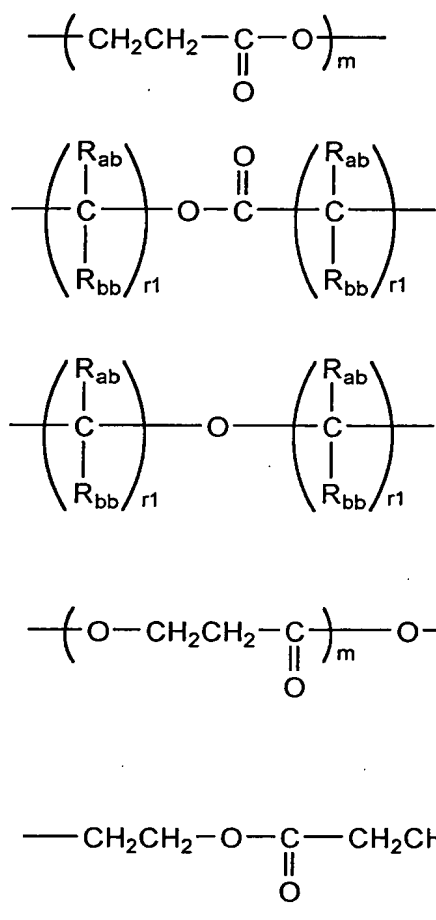
R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。 20

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

B_2 は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0082】

【化31】



10

20

【0083】

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

30

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

$r1$ は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

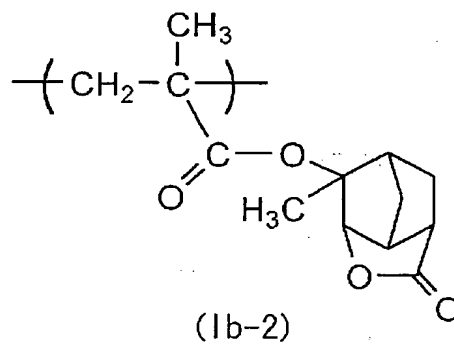
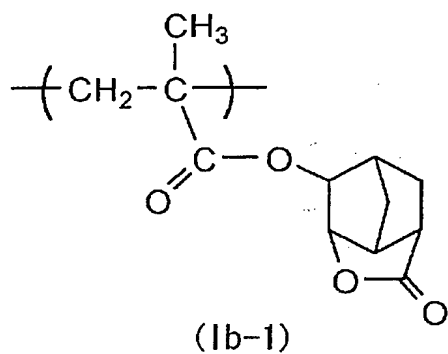
【0084】

以下に、一般式(V)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

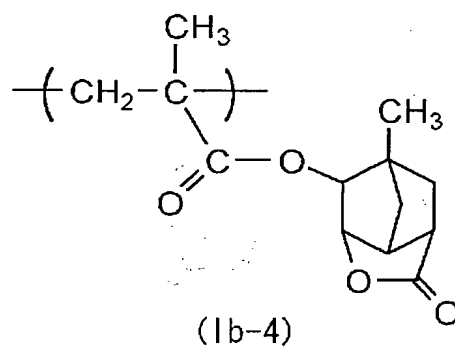
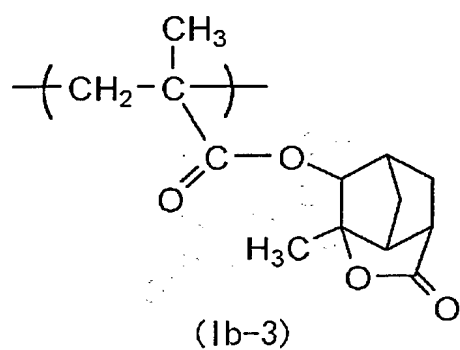
【0085】

【化32】

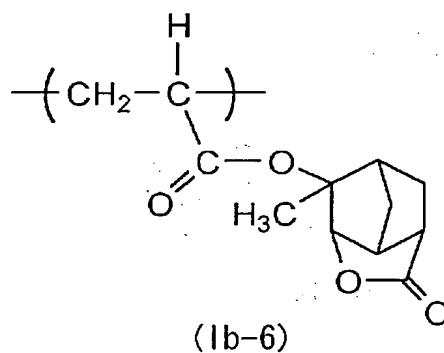
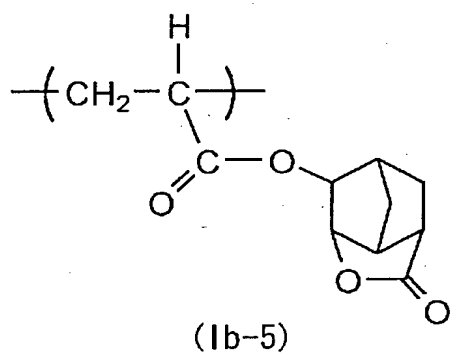
40



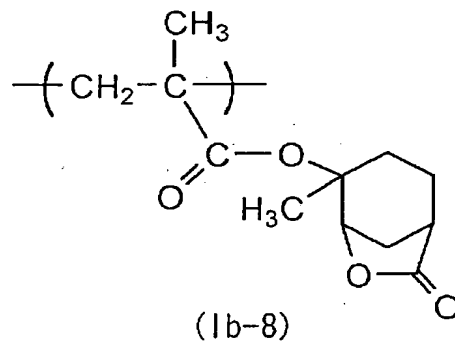
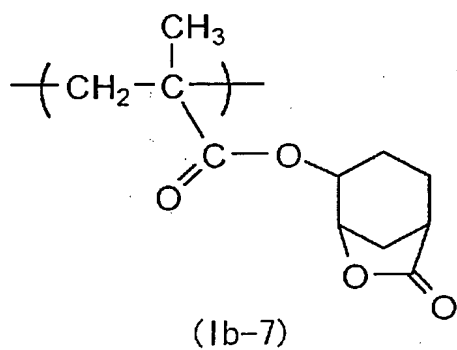
10



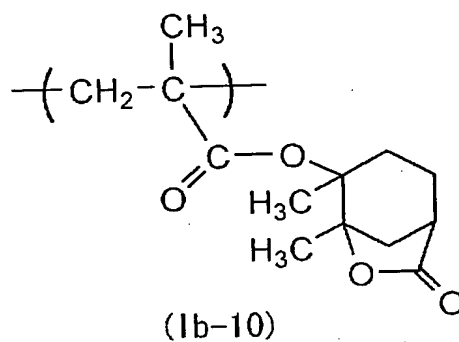
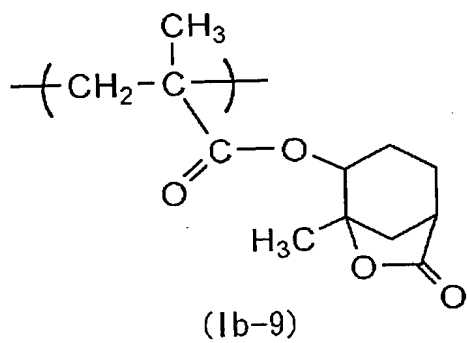
20



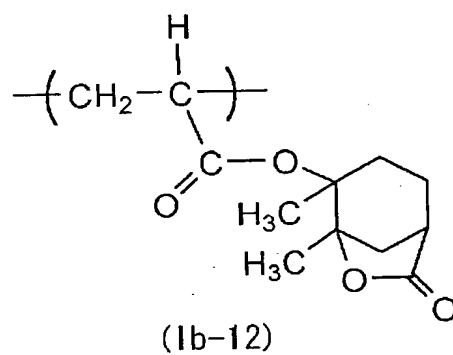
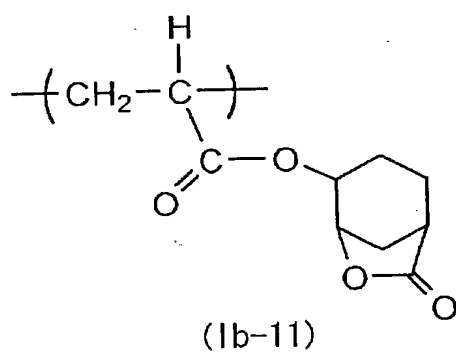
30



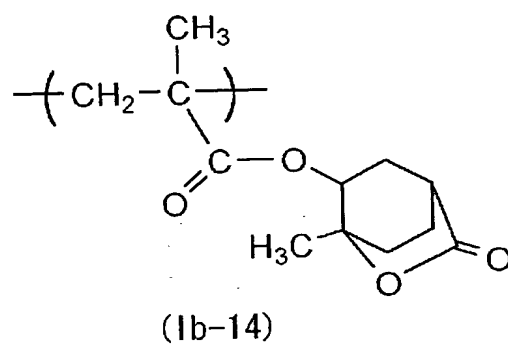
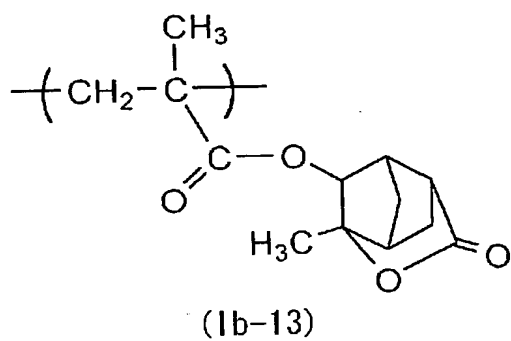
40



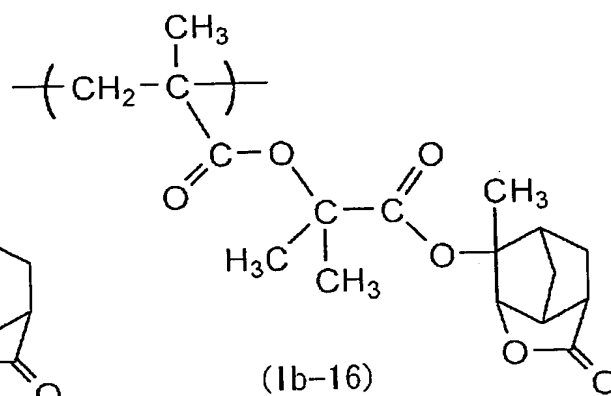
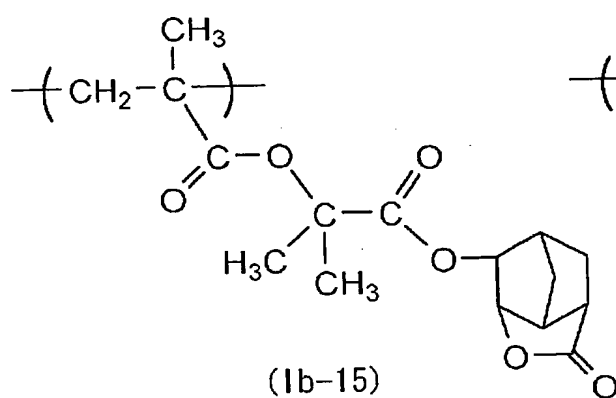
10



20

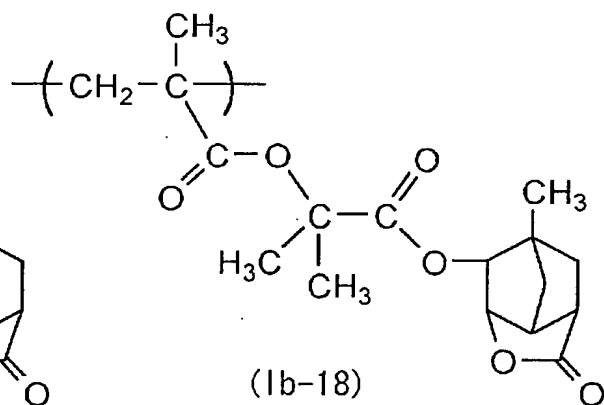
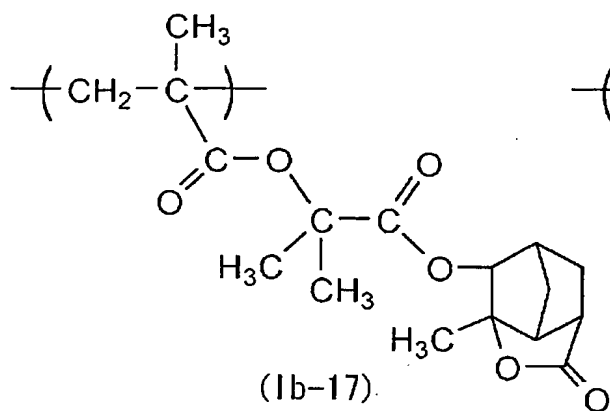


30

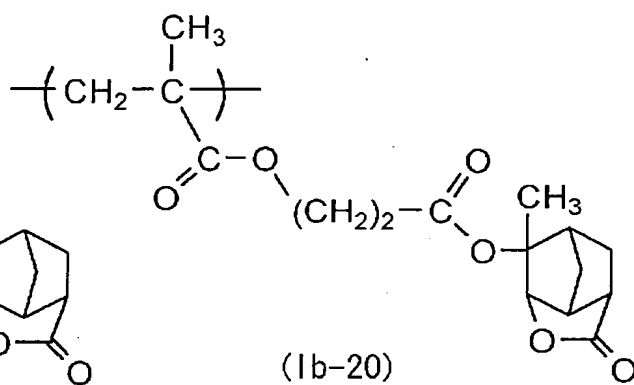
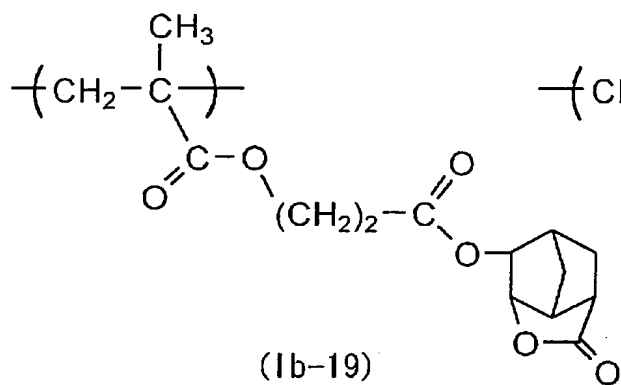


40

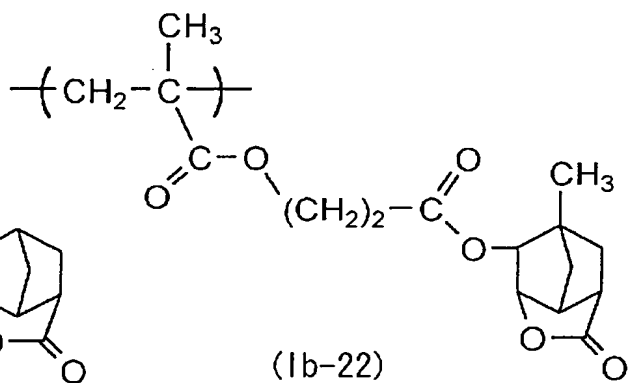
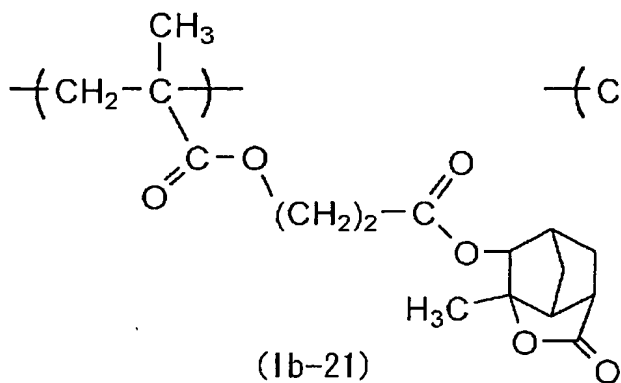
【 0 0 8 7 】
【 化 3 4 】



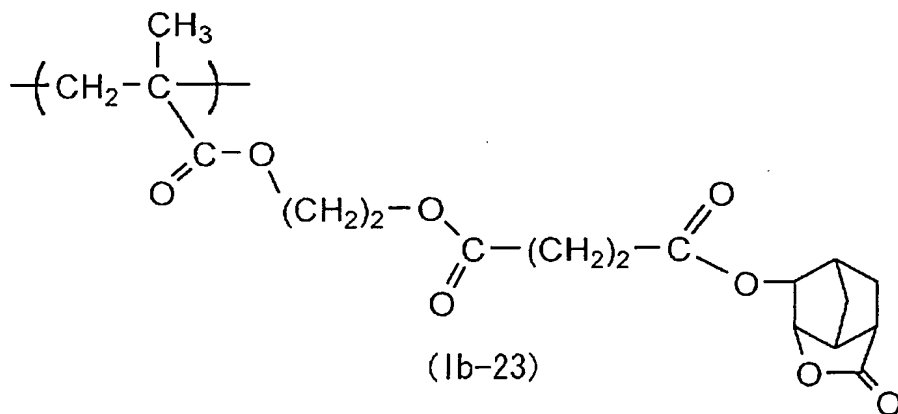
10



20



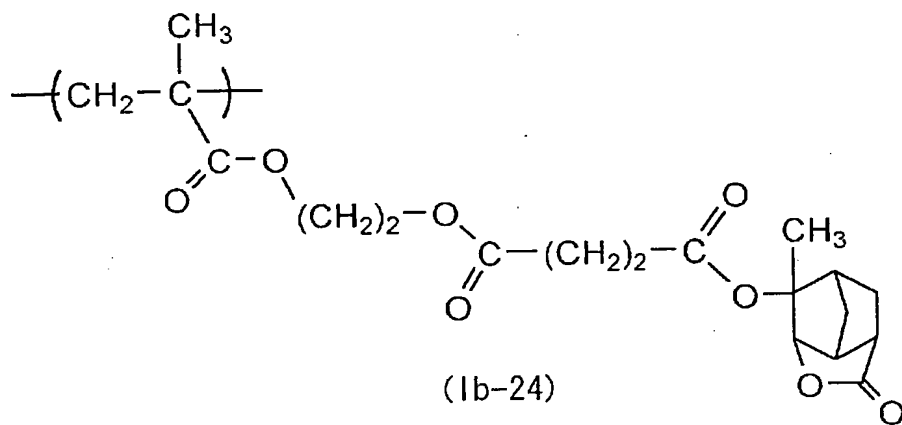
30



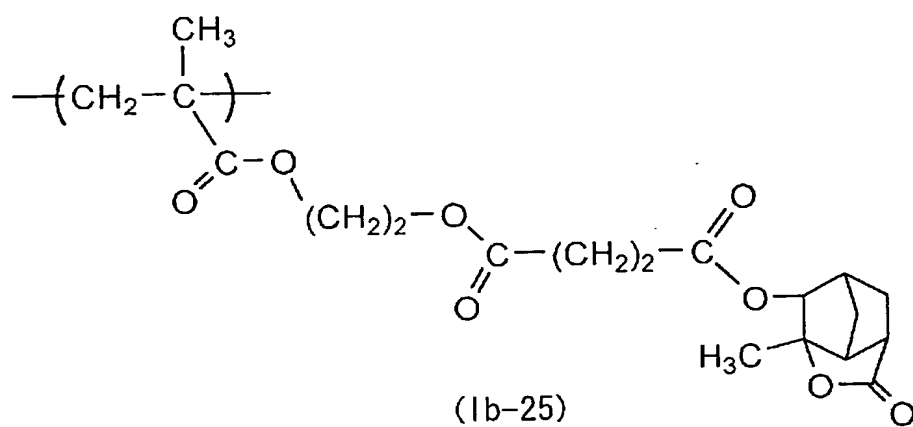
40

【 0 0 8 8 】

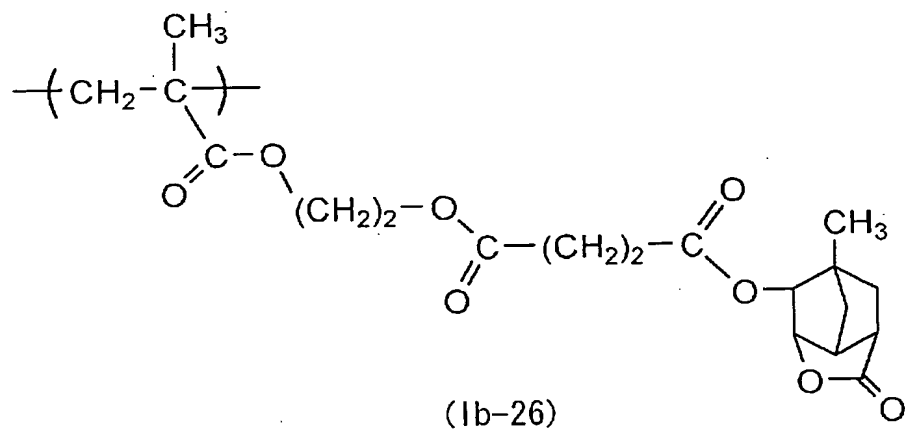
【 化 3 5 】



10



20

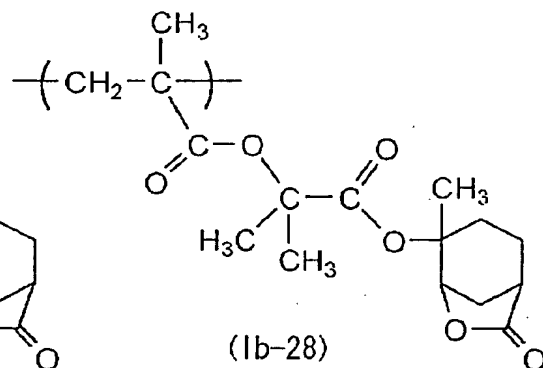
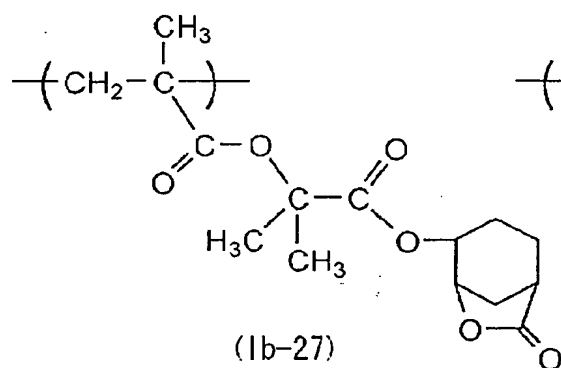


30

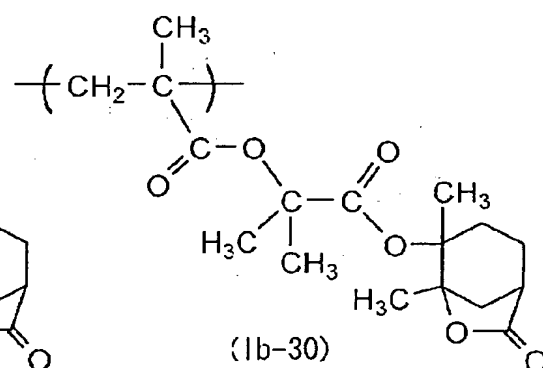
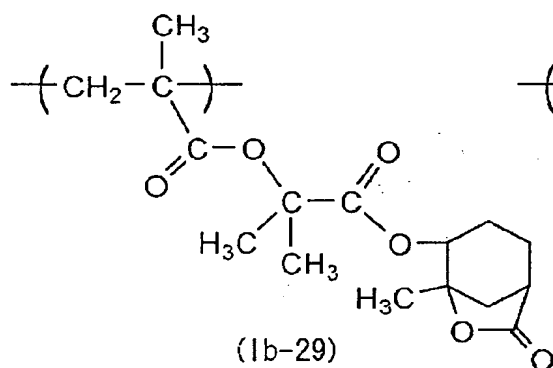
40

【 0 0 8 9 】

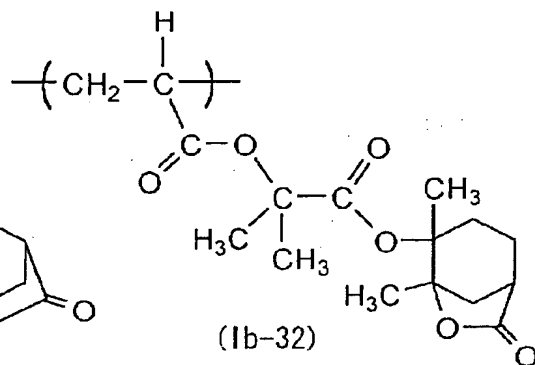
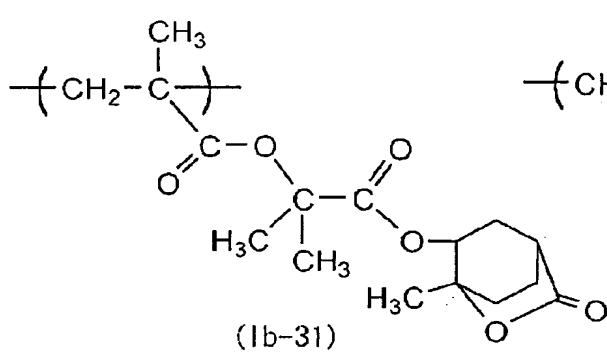
【 化 3 6 】



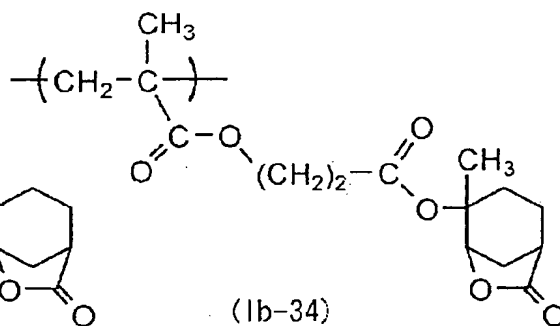
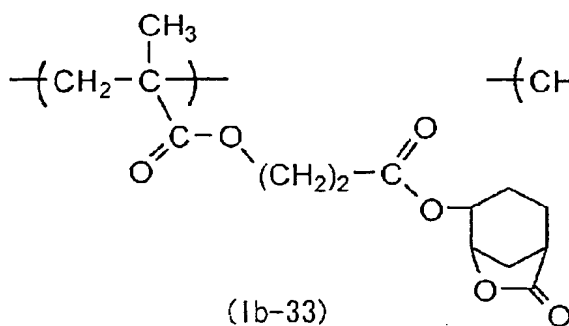
10



20



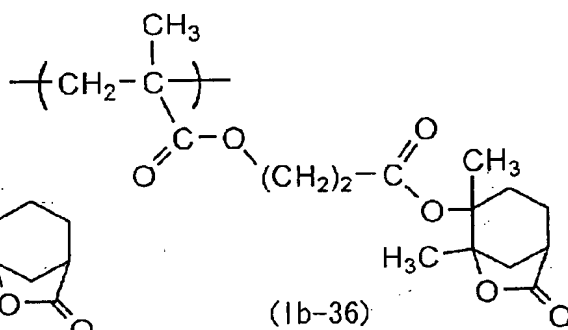
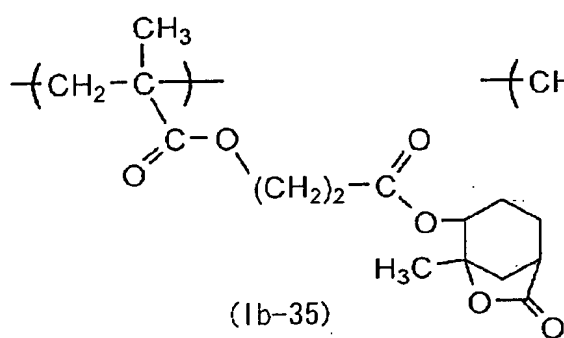
30



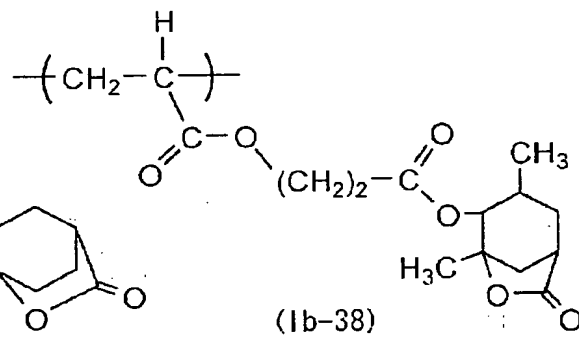
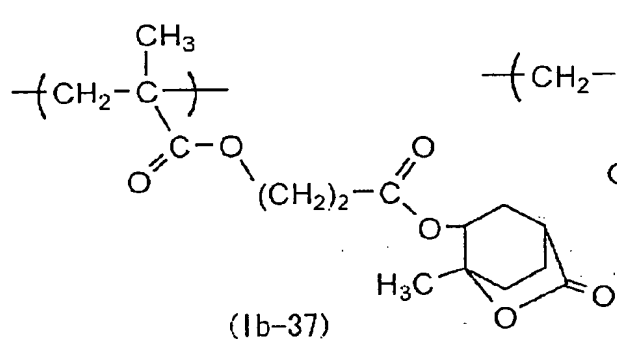
40

【 0 0 9 0 】

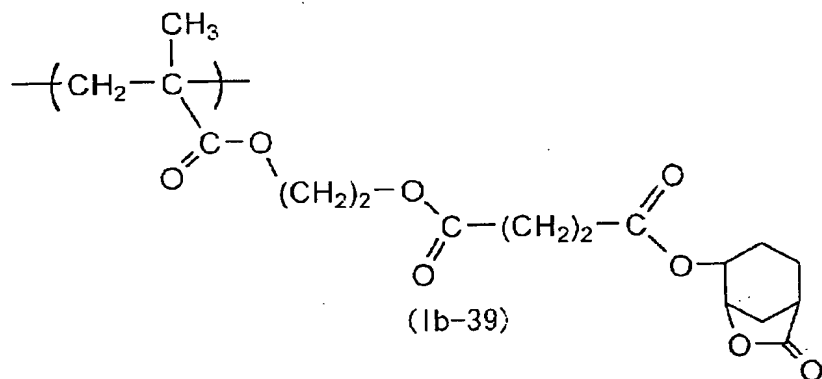
【 化 3 7 】



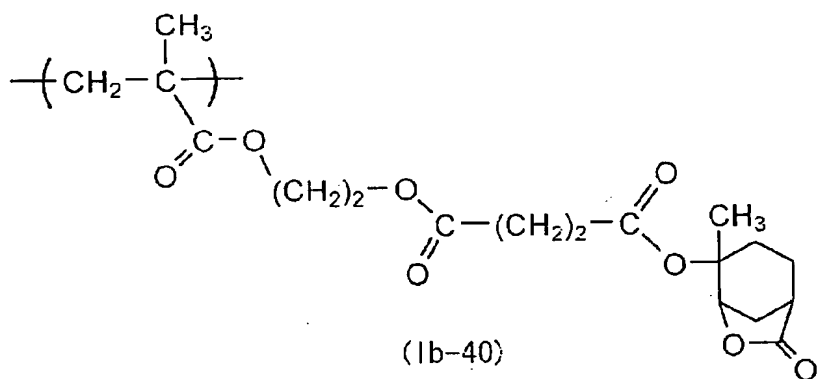
10



20



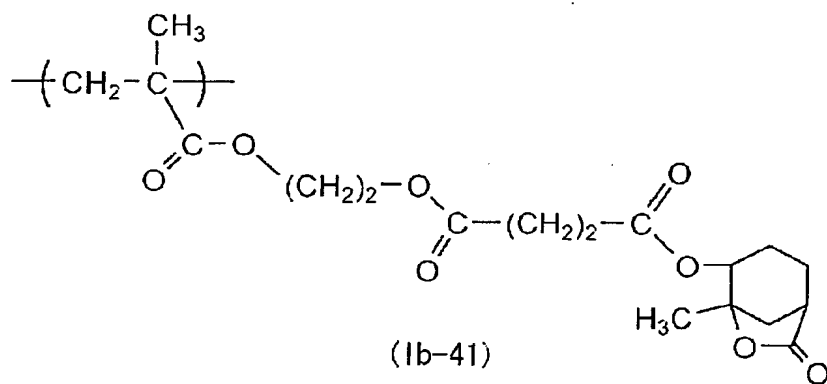
30



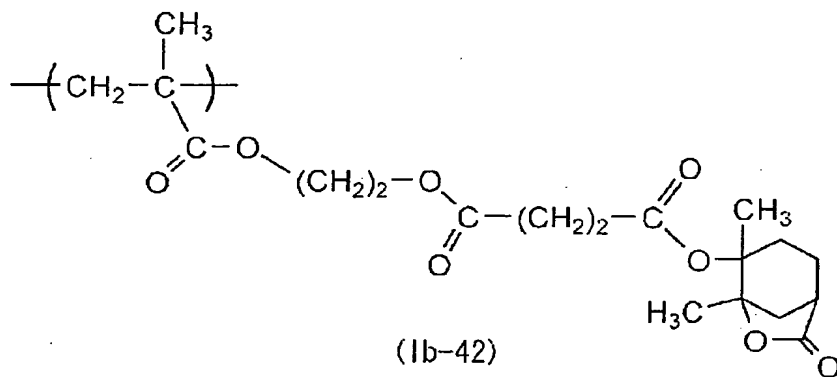
40

【 0 0 9 1 】

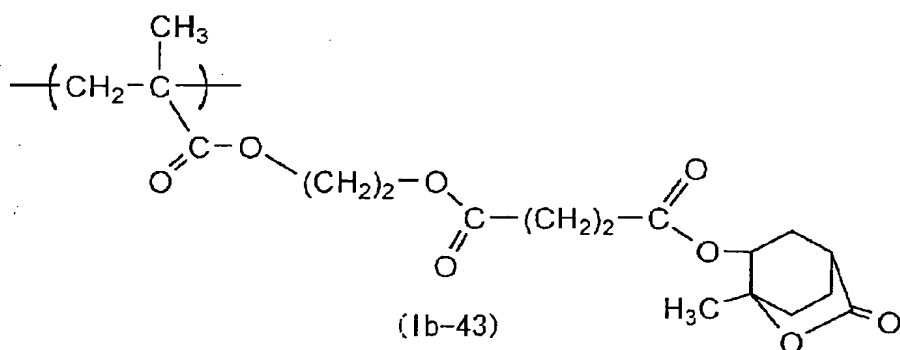
【 化 3 8 】



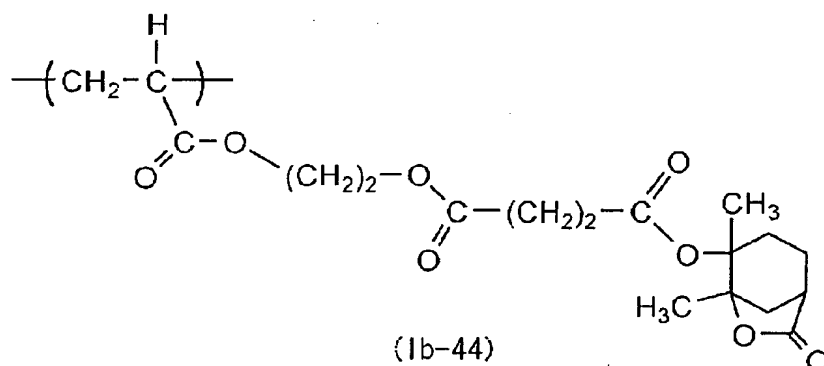
10



20



30



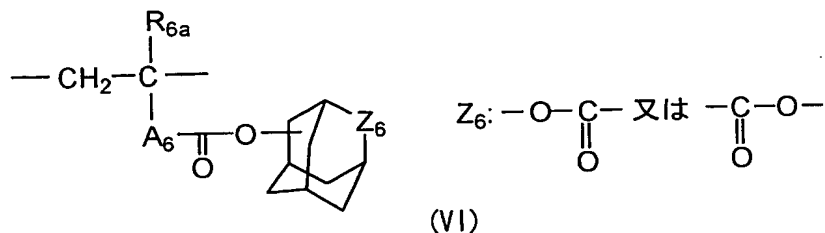
40

【 0 0 9 2 】

アダマンタンラク톤を有する繰り返し単位としては、下記一般式（V I）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 0 9 3 】

【 化 3 9 】



【0094】

一般式(VI)において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0095】

一般式(VI)において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1~10の整数である。

【0096】

一般式(VI)において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0097】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1~4)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基($-CONHSO_2CH_3$ 等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)等で置換されていてもよい。

【0098】

一般式(VI)において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0099】

以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0100】

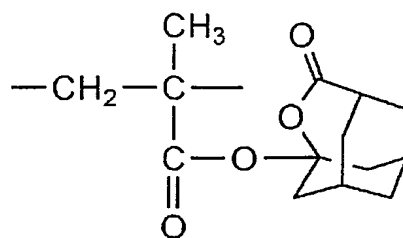
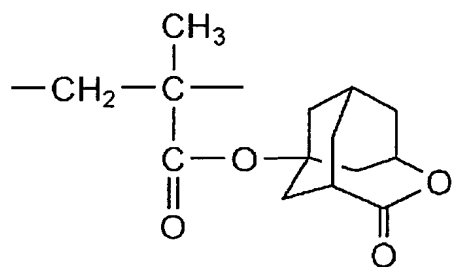
【化40】

10

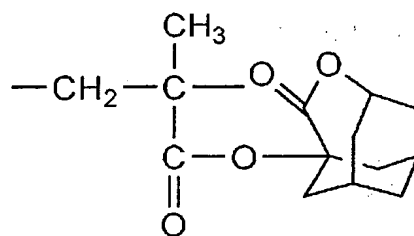
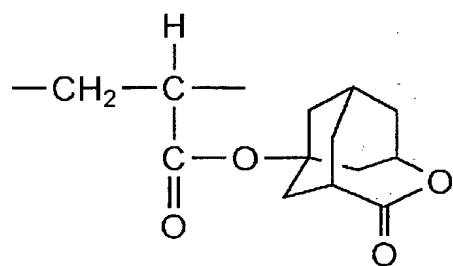
20

30

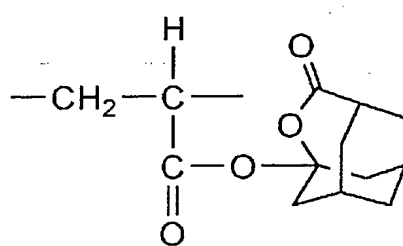
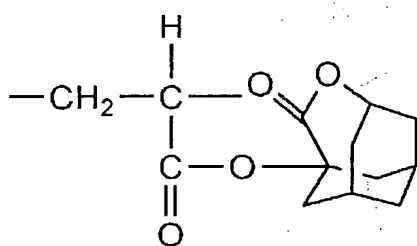
40



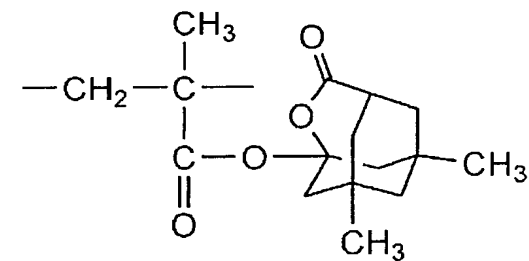
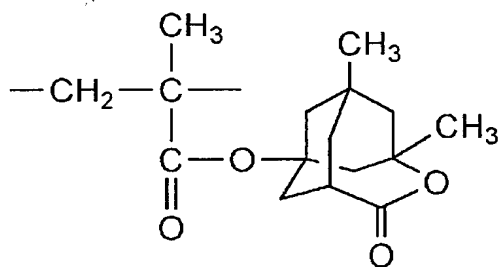
10



20

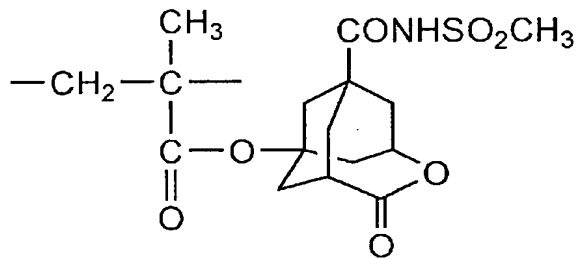
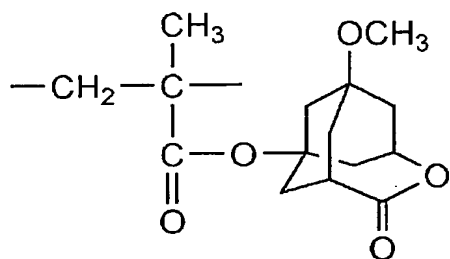
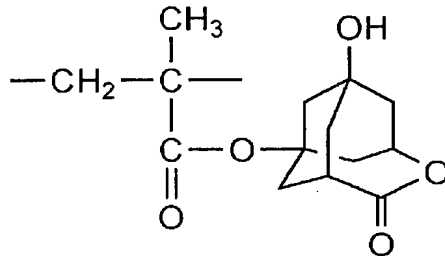
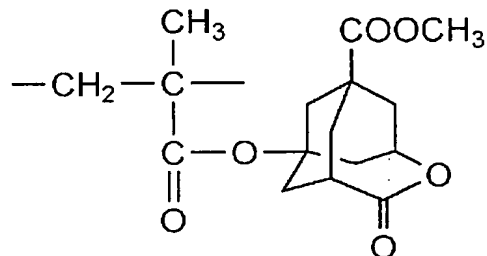
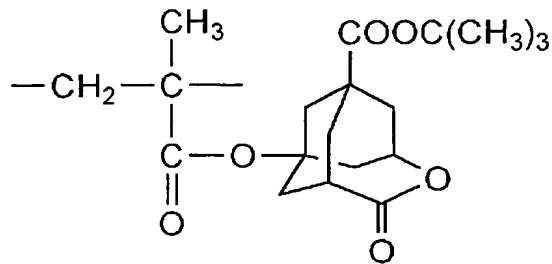
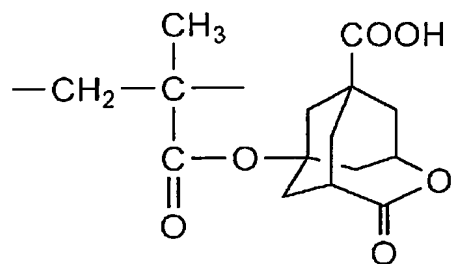


30



40

【 0 1 0 1 】
【 化 4 1 】

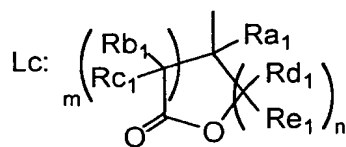
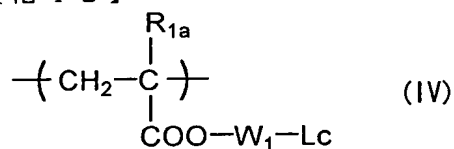


【0102】

樹脂 (A) は、更に下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0103】

【化42】



【0104】

一般式 (IV) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

Ra_1 , Rb_1 , Rc_1 , Rd_1 , Re_1 は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0105】

Ra_1 ~ Re_1 の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基

10

20

30

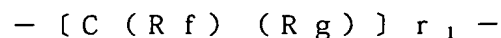
40

50

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

【0106】

一般式 (I V) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

r_1 は 1～10 の整数である。

【0107】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0108】

以下、一般式 (I V) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

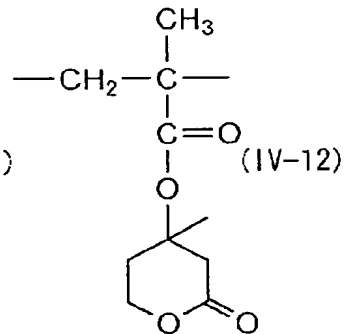
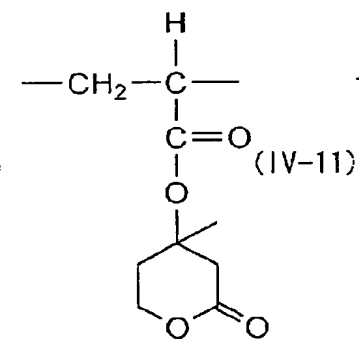
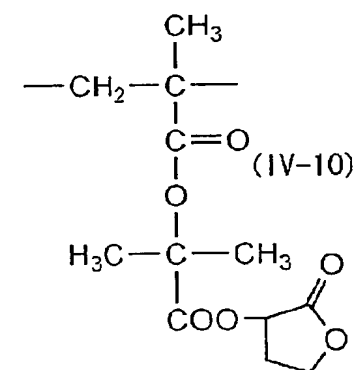
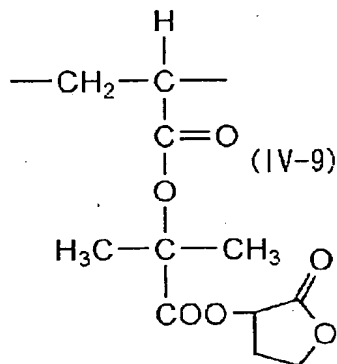
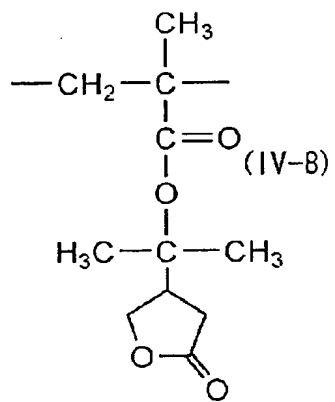
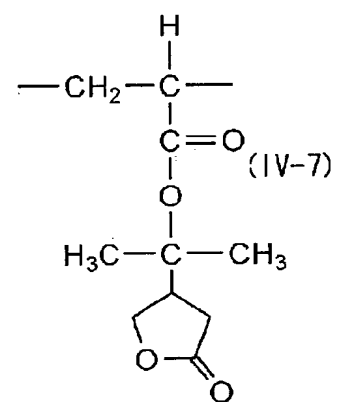
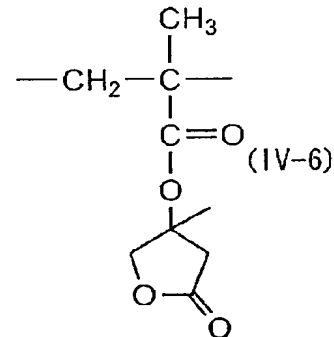
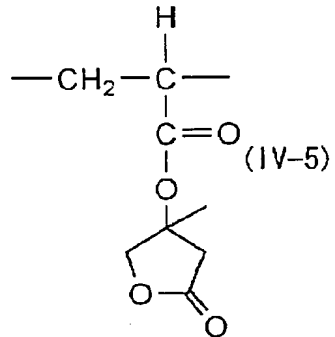
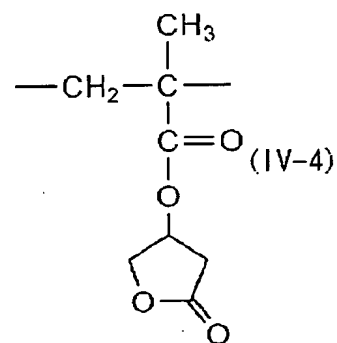
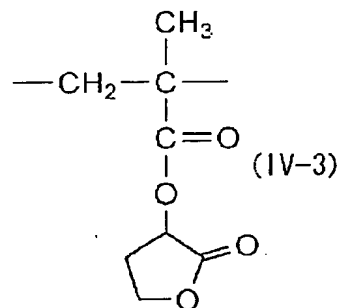
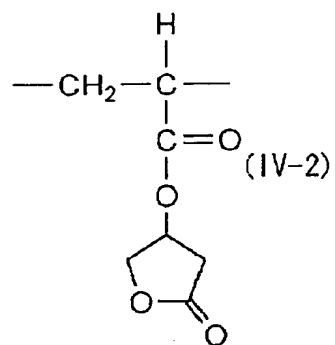
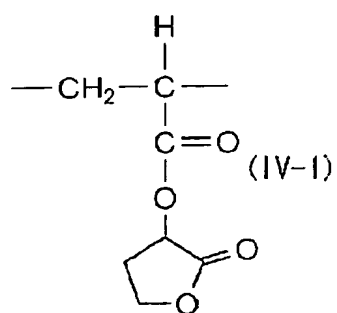
【0109】

【化 43】

10

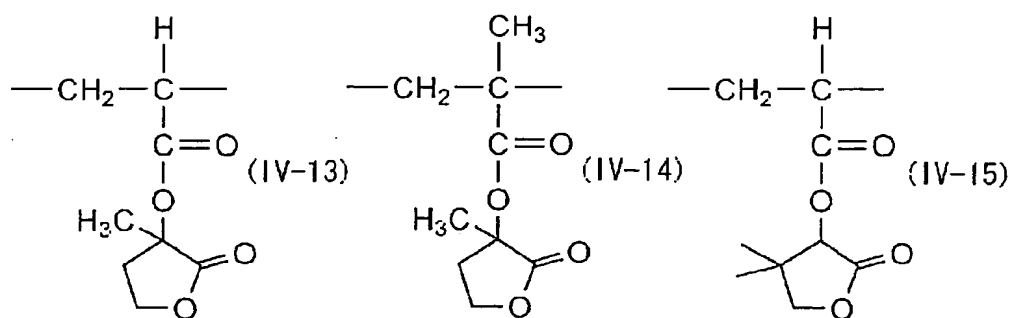
20

30

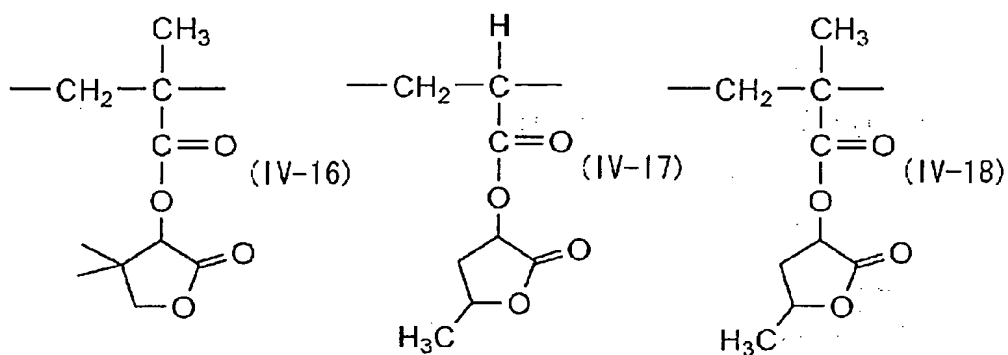


【 0 1 1 0 】

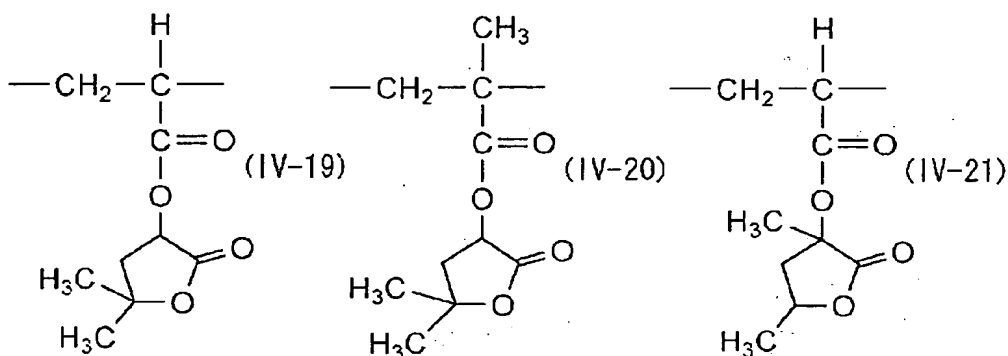
【 化 4 4 】



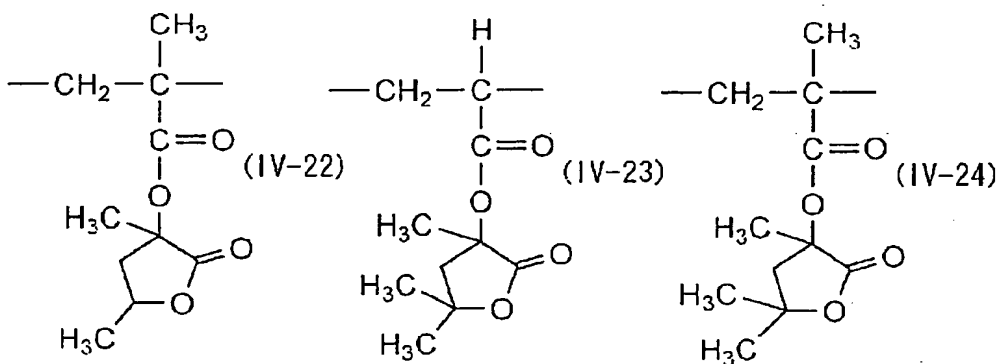
10



20



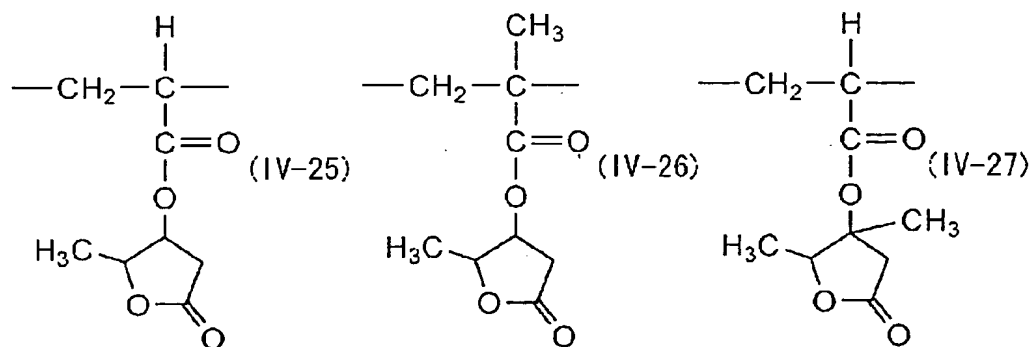
30



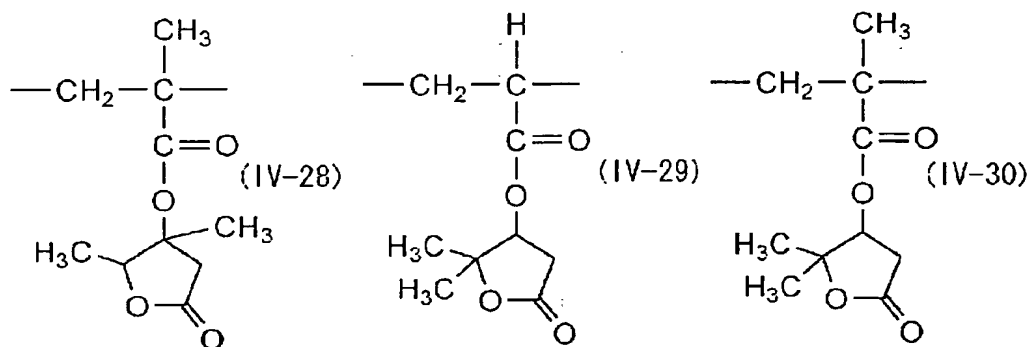
40

【 0 1 1 1 】

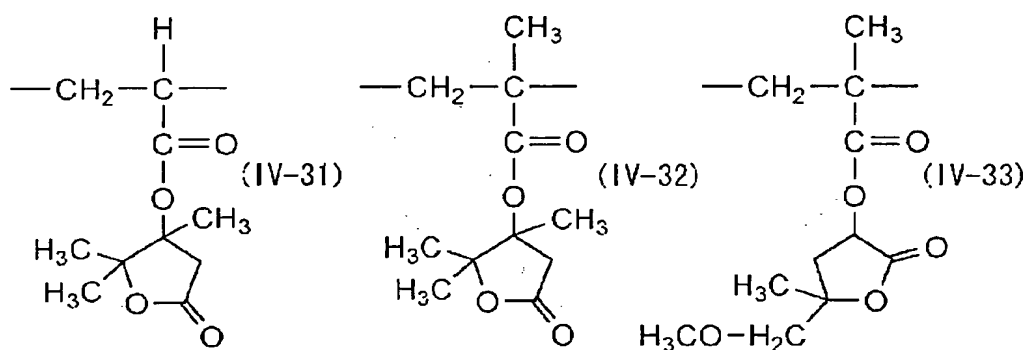
【 化 4 5 】



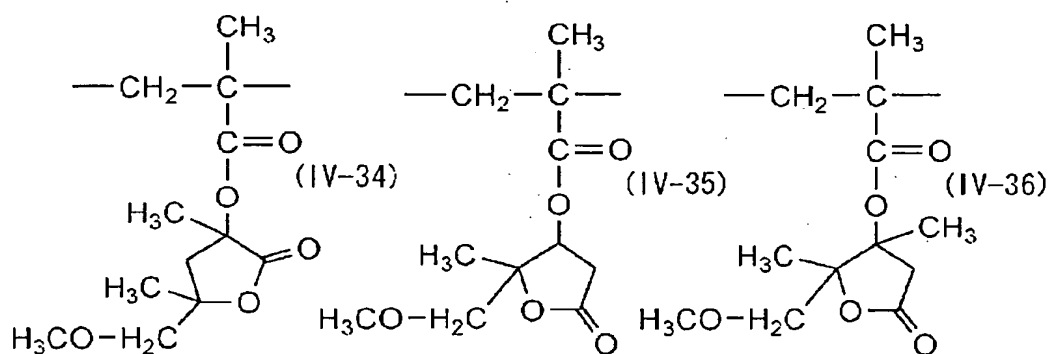
10



20



30



40

【0112】

上記一般式（IV）の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から（IV-17）～（IV-36）が好ましい。

【0113】

樹脂（A）は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0114】

50

このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0115】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0116】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0117】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、*N*, *N*-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。）、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミド等。

【0118】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。）、*N*, *N*-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある。）、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチ

10

20

30

40

50

ルメタクリルアミド等。

【0119】

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0120】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ペンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0121】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。イタコン酸ジアルキル類；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0122】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0123】

その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0124】

樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0125】

本発明の樹脂（A）中、一般式（I）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、1～60モル％が好ましく、より好ましくは3～55モル％、更に好ましくは5～50モル％である。

本発明の樹脂（A）中、一般式（II）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、24～55モル％が好ましく、より好ましくは26～50モル％、更に好ましくは28～45モル％である。

樹脂（A）中、一般式（III）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、25～70モル％が好ましく、より好ましくは28～60モル％、更に好ましくは30～50モル％である。

各樹脂において、一般式（VII）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、3～40モル％が好ましく、より好ましくは5～35モル％、更に好ましくは8～30モル％である。

各樹脂において、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5～60モル％が好ましく、より好ましくは10～55モル％、更に好ましくは15～50モル％である。

10

20

30

40

50

各樹脂において、一般式(ⅠⅤ)で表される側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5～60モル%が好ましく、より好ましくは10～55モル%、更に好ましくは15～50モル%である。

本発明の組成物がA r F露光用であるとき、A r F光への透明性の点から、樹脂は芳香族基を有しないことが好ましい。

【0126】

本発明に用いる樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0127】

樹脂(A)の質量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、3,000～100,000が好ましく、より好ましくは、4,000～50,000、さらに好ましくは5,000～30,000である。質量平均分子量が3,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、100,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0128】

また、本発明に係る樹脂の分散度(M_w/M_n)としては、1.3～4.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.4～3.8、さらに好ましくは1.5～3.5である。

【0129】

本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0130】

〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有する。

【0131】

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0132】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導

入した化合物を用いることができる。

【0133】

さらに V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

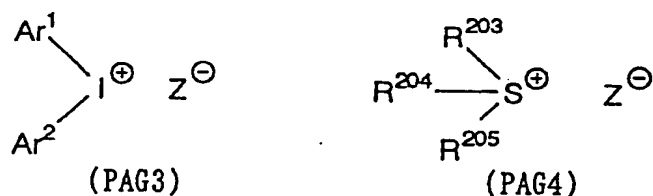
【0134】

上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に使用される光酸発生剤について以下に説明する。

(1) 下記一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0135】

【化46】



10

20

【0136】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0137】

Z^- は、対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

30

【0138】

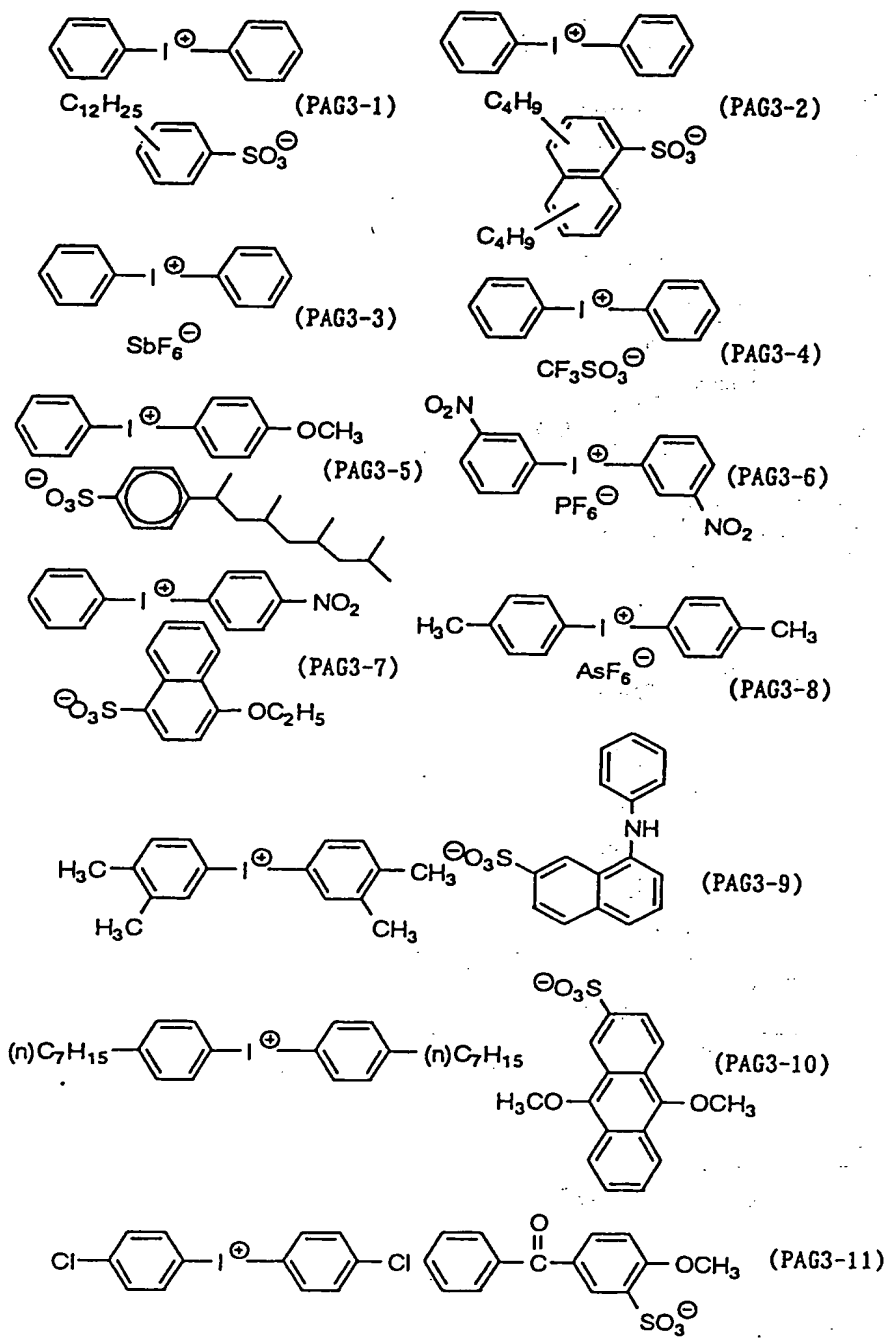
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0139】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0140】

【化47】



10

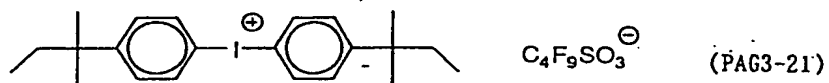
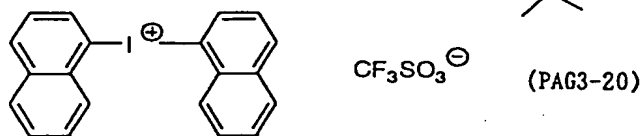
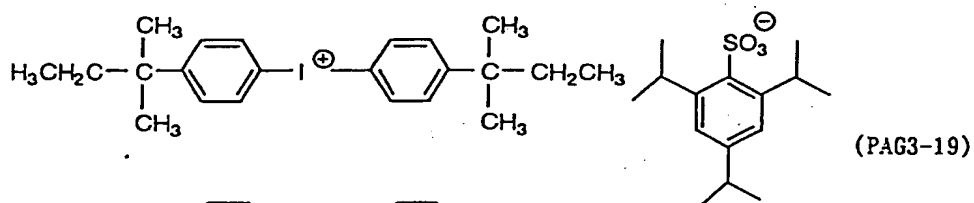
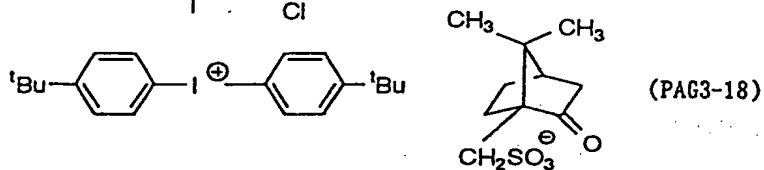
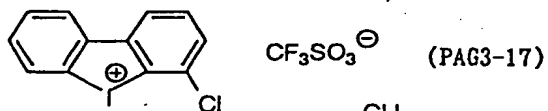
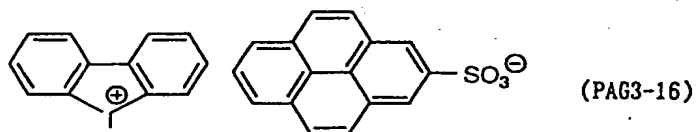
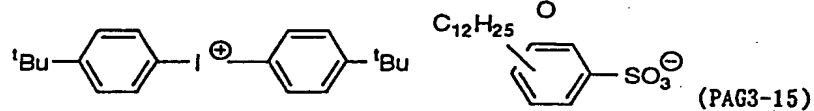
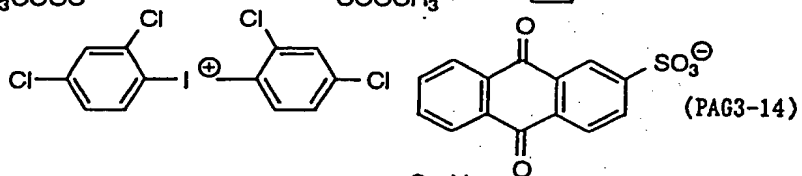
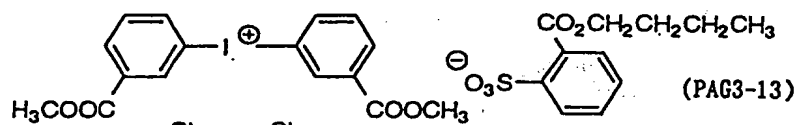
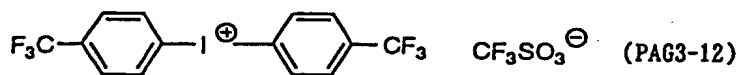
20

30

40

【 0 1 4 1 】

【 化 4 8 】



【 0 1 4 2 】

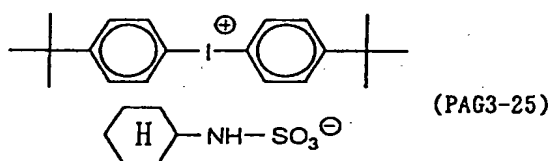
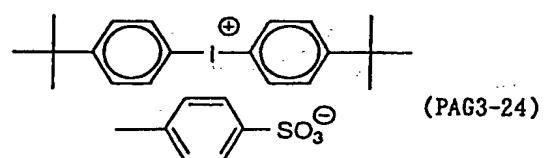
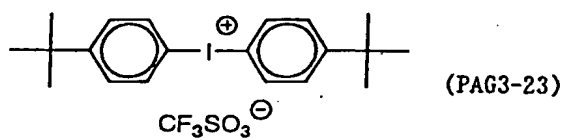
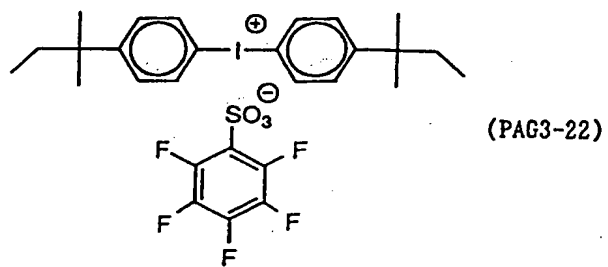
【 化 4 9 】

10

20

30

40

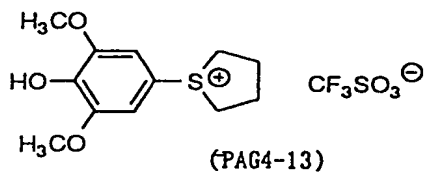
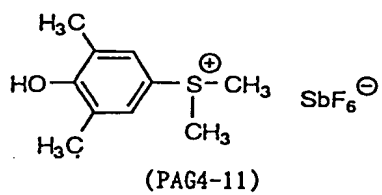
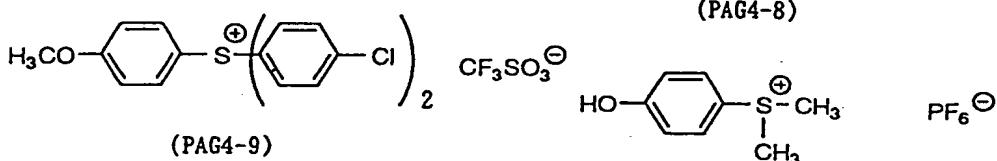
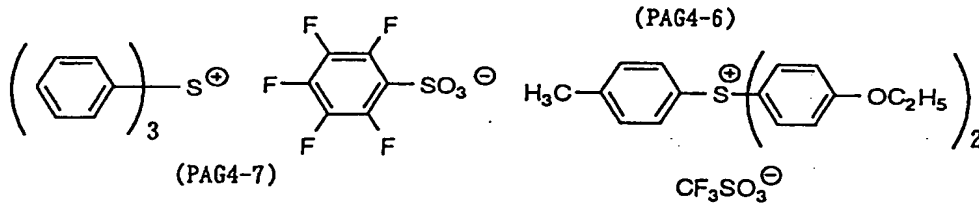
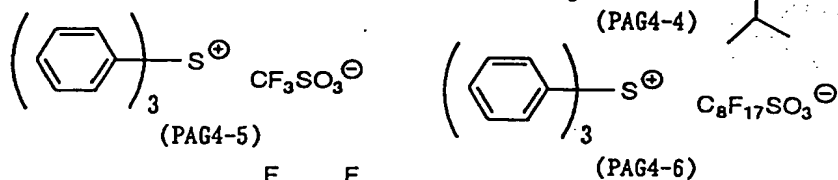
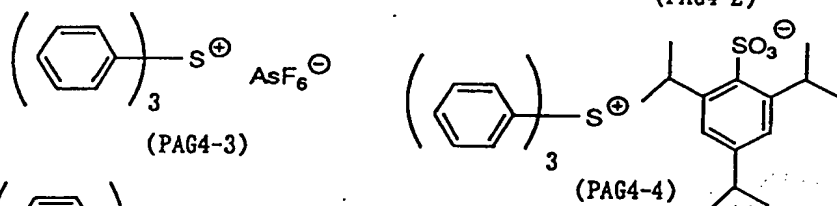
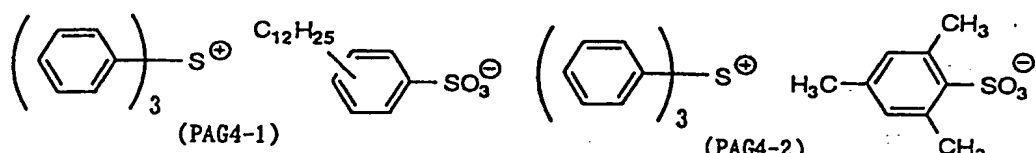


10

20

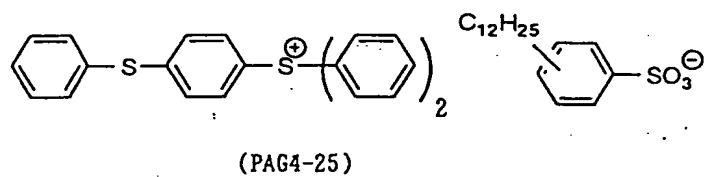
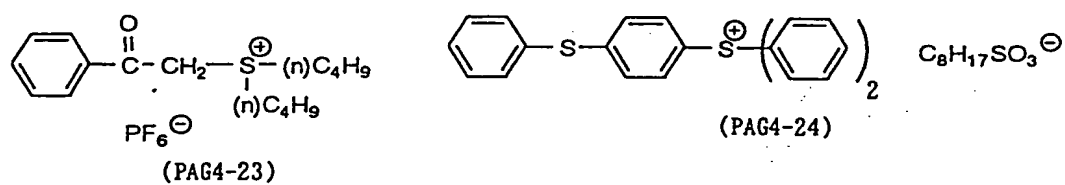
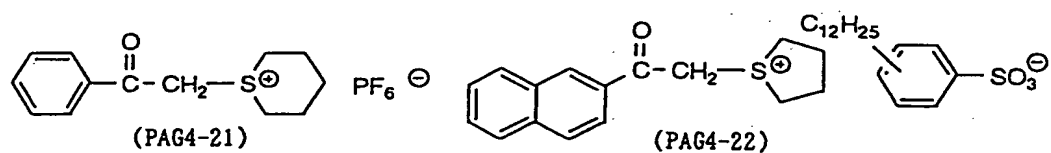
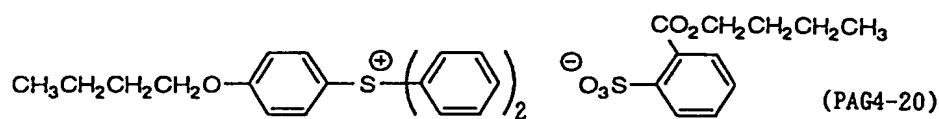
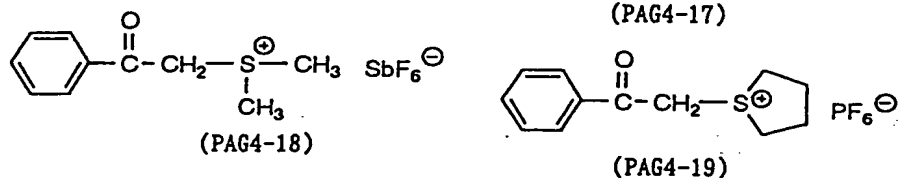
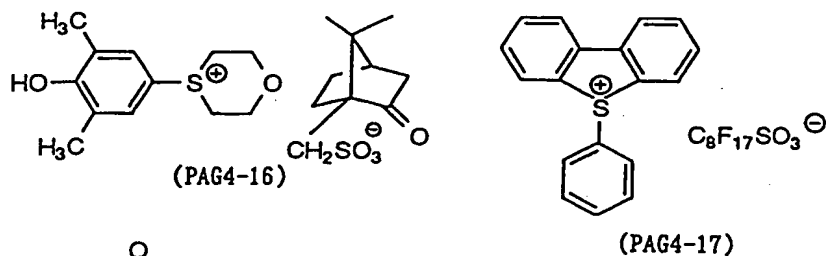
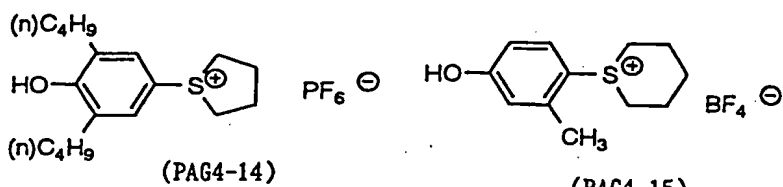
【 0 1 4 3 】

【 化 5 0 】



【 0 1 4 4 】

【 化 5 1 】



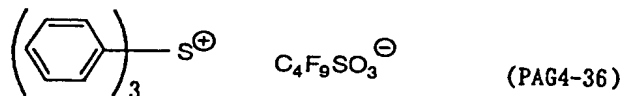
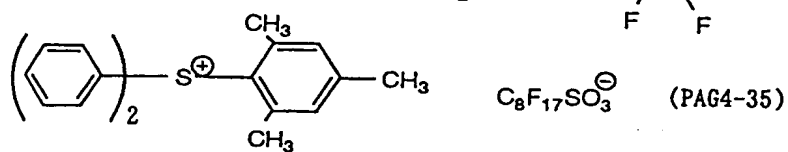
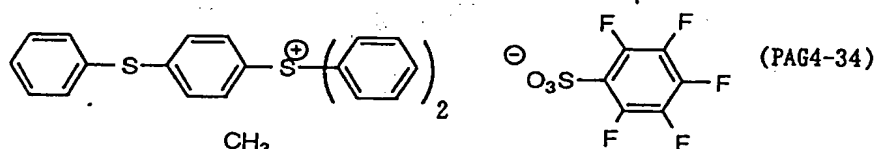
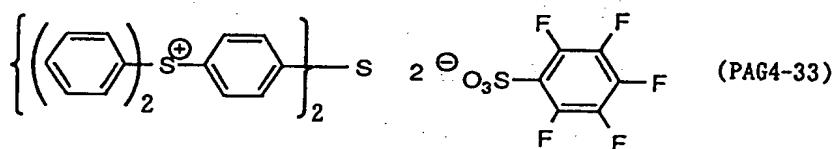
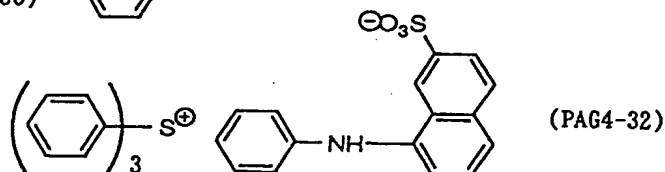
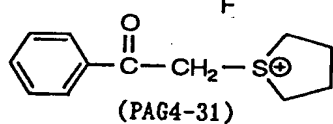
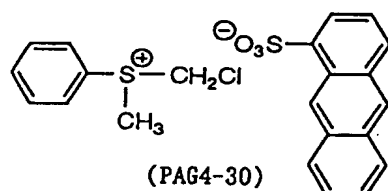
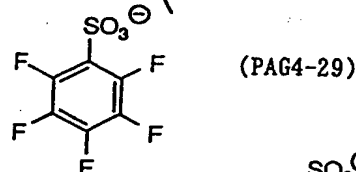
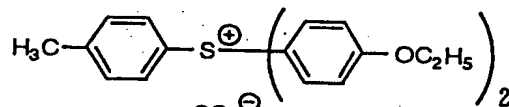
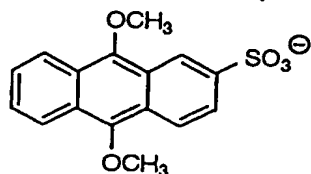
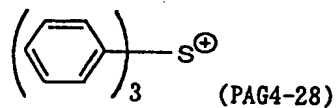
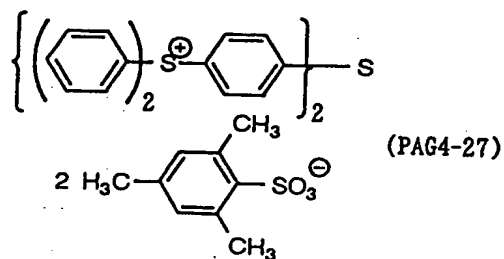
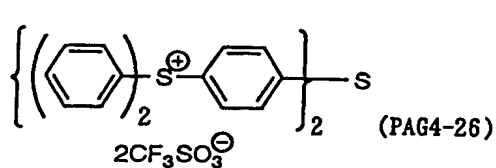
【 0 1 4 5 】
 【 化 5 2 】

10

20

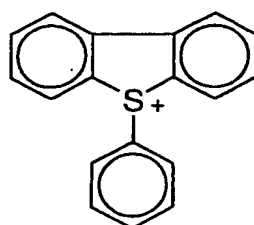
30

40



[0 1 4 6]
[化 5 3]

PAG4-37



CF_3SO_3^-

10

20

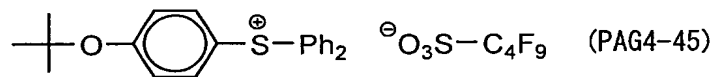
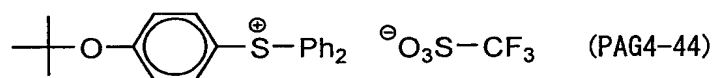
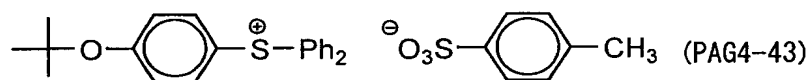
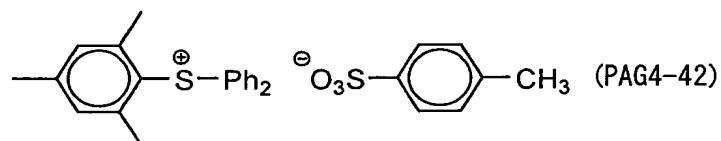
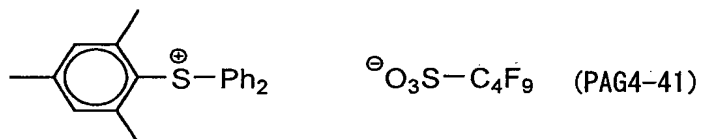
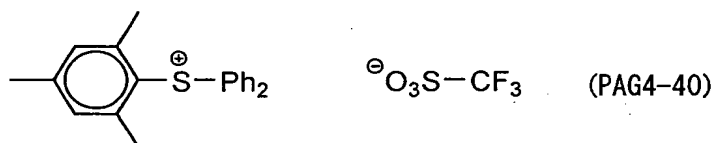
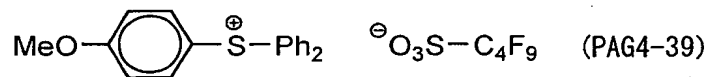
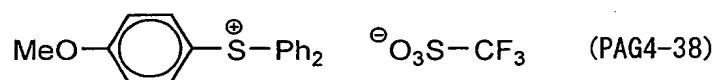
30

40

50

【 0 1 4 7 】

【 化 5 4 】



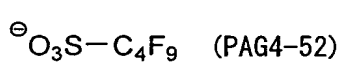
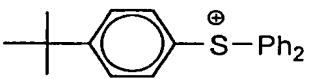
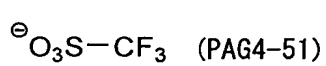
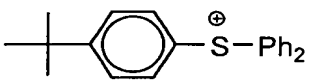
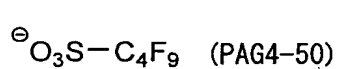
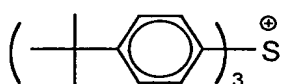
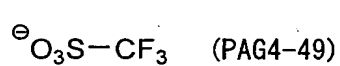
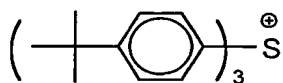
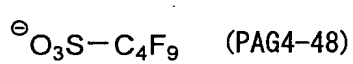
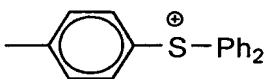
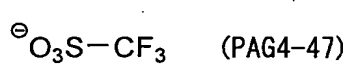
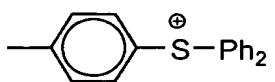
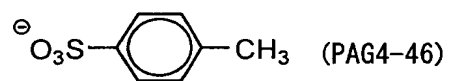
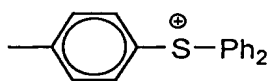
【 0 1 4 8 】

【 化 5 5 】

10

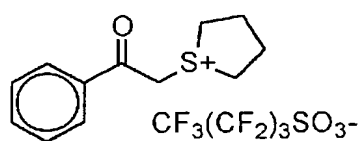
20

30

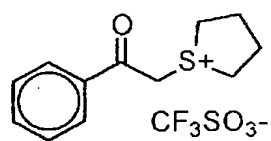


【 0 1 4 9 】

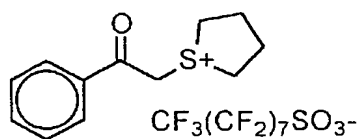
【 化 5 6 】



(PAG 4-53)



(PAG 4-54)

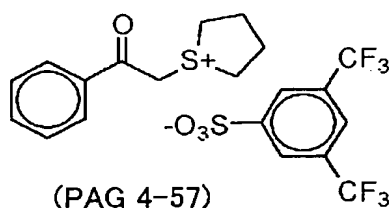


(PAG 4-55)

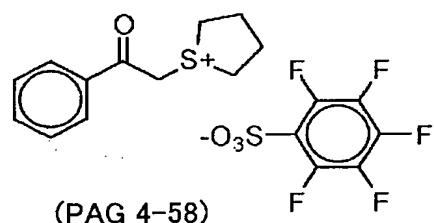


(PAG 4-56)

10

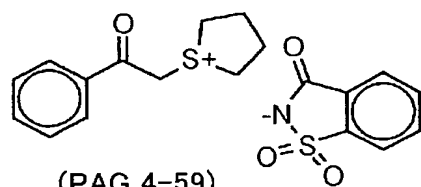


(PAG 4-57)

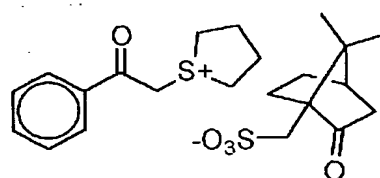


(PAG 4-58)

20

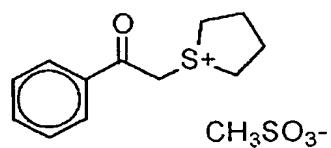


(PAG 4-59)

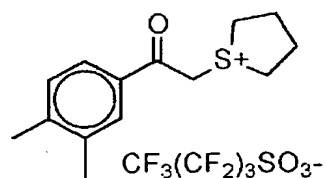


(PAG 4-60)

30



(PAG 4-61)

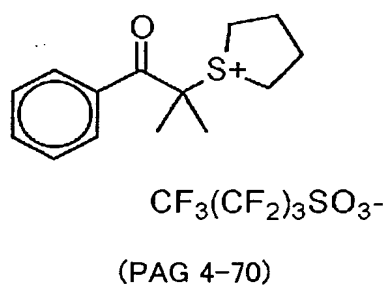
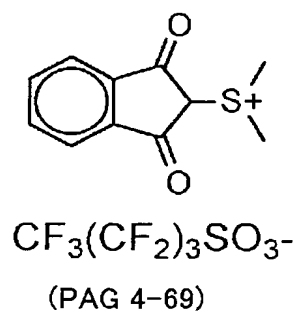
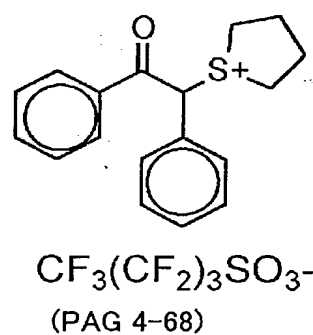
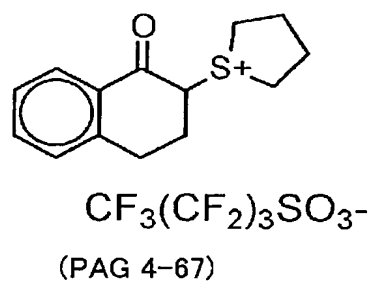
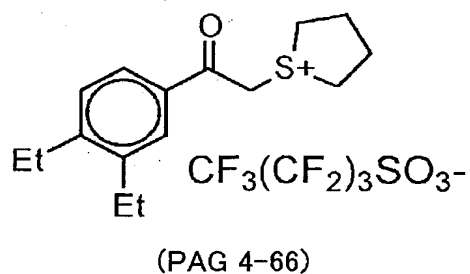
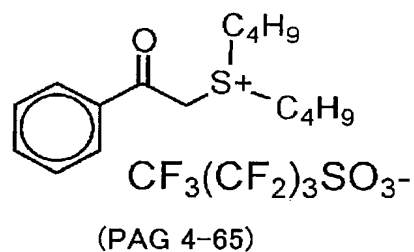
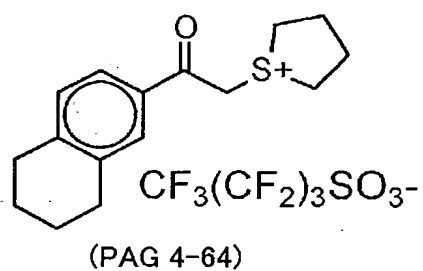
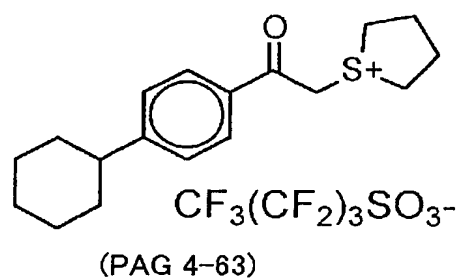


(PAG 4-62)

40

【 0 1 5 0 】

【 化 5 7 】



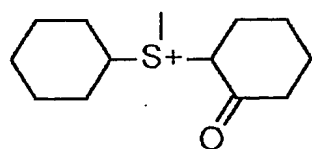
【 0 1 5 1 】
【 化 5 8 】

10

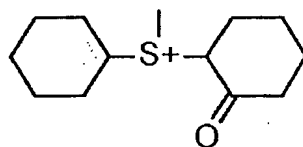
20

30

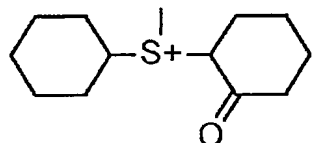
40



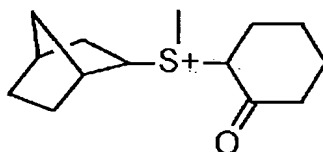
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



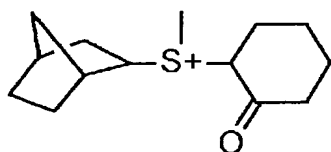
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



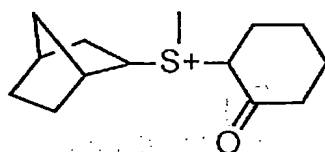
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



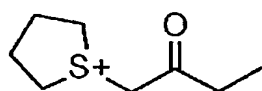
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



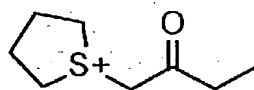
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)



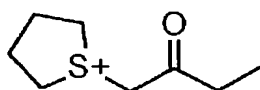
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



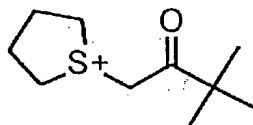
CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)



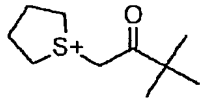
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)



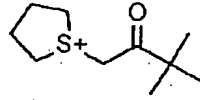
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)



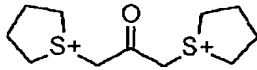
CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)



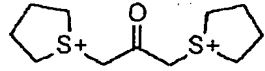
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-81)



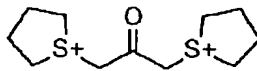
CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(PAG 4-82)



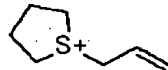
2 CF₃SO₃⁻
(PAG 4-83)



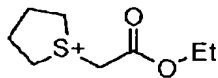
2 CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-84)



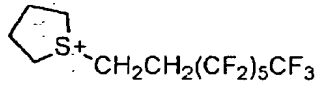
2 CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(PAG 4-85)



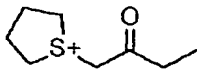
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-86)



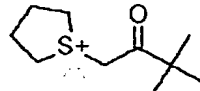
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-87)



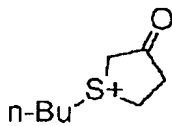
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-88)



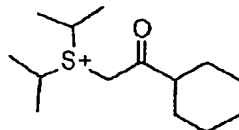
CF₃CF₂-O-CF₂CF₂SO₃⁻
(PAG 4-89)



CF₃CF₂-O-CF₂CF₂SO₃⁻
(PAG 4-90)



CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-91)



CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-92)

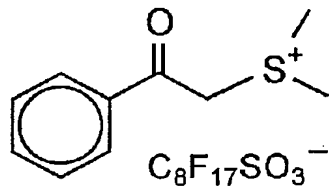
[0 1 5 3]
[化 6 0]

10

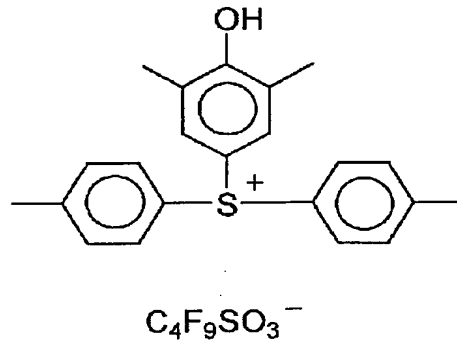
20

30

40



(PAG4-93)

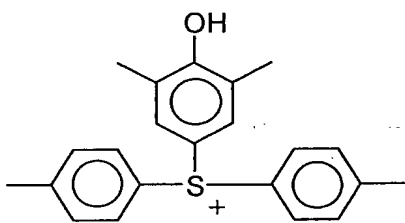


(PAG4-94)

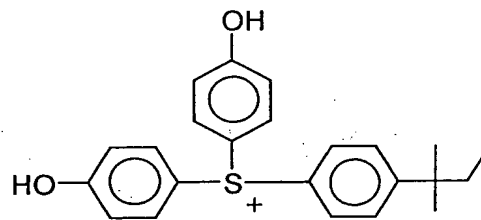
10

【0154】

【化61】



(PAG4-95)



(PAG4-96)

20

30

【0155】

上記において、Phはフェニル基を表す。

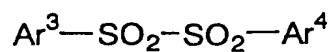
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0156】

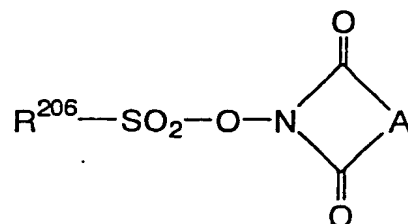
(2) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0157】

【化62】



(PAG5)



(PAG6)

40

【0158】

50

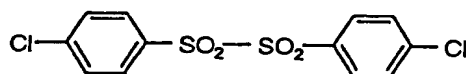
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{20} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0159】

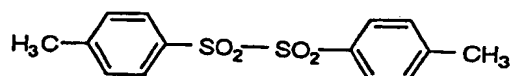
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0160】

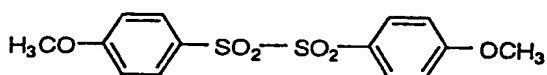
【化63】



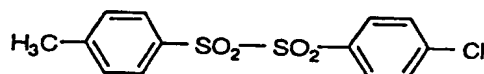
(PAG5-1)



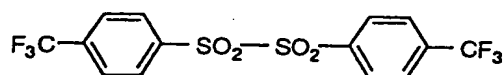
(PAG5-2)



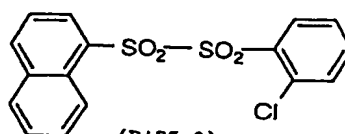
(PAG5-3)



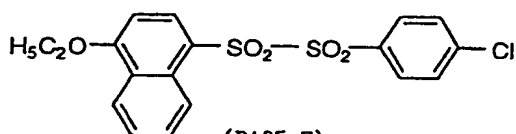
(PAG5-4)



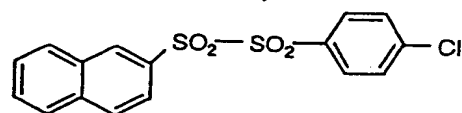
(PAG5-5)



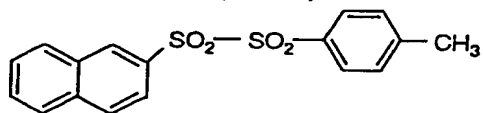
(PAG5-6)



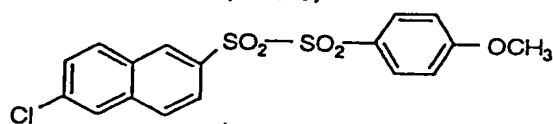
(PAG5-7)



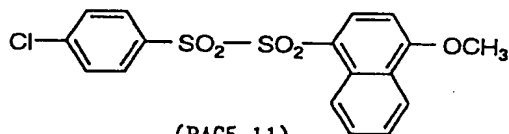
(PAG5-8)



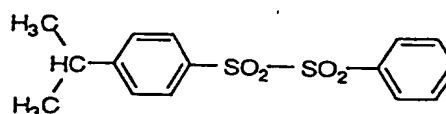
(PAG5-9)



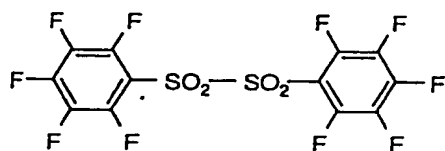
(PAG5-10)



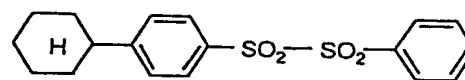
(PAG5-11)



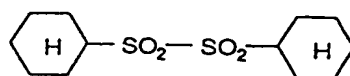
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

10

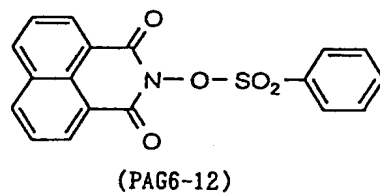
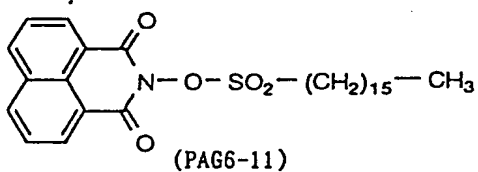
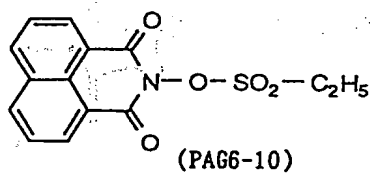
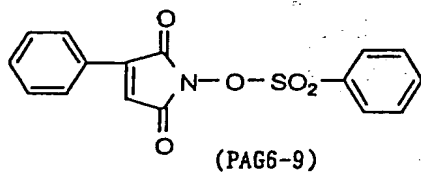
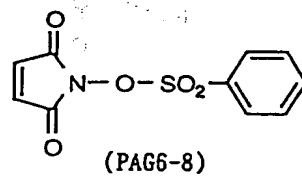
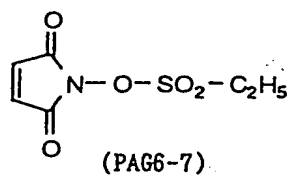
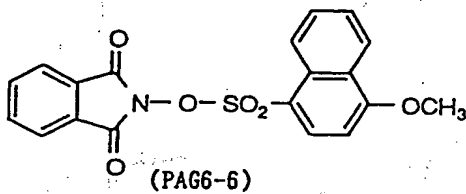
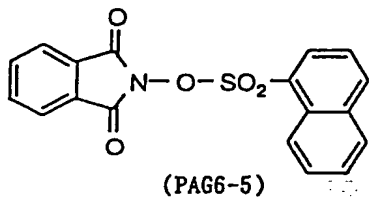
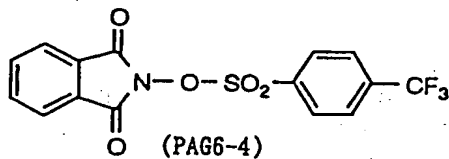
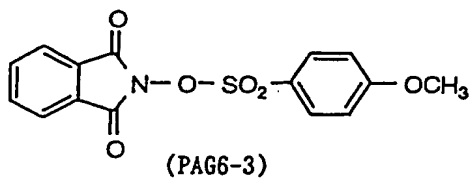
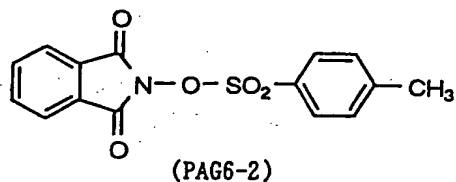
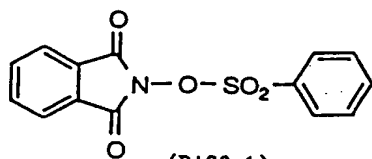
20

30

40

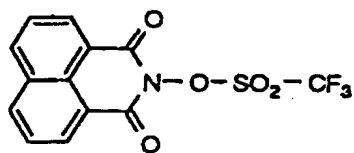
【0161】

【化64】

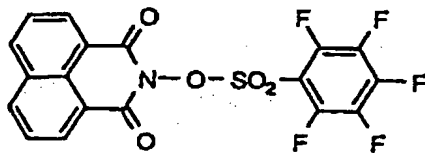


【 0 1 6 2 】

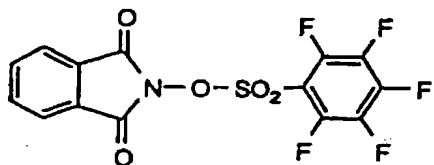
【 化 6 5 】



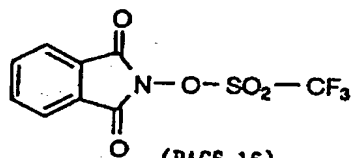
(PAG6-13)



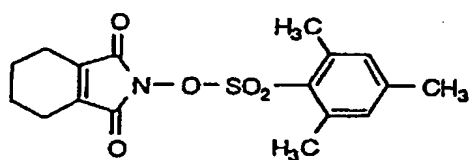
(PAG6-14)



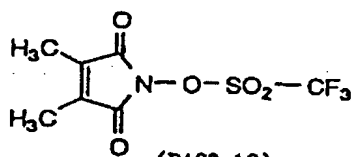
(PAG6-15)



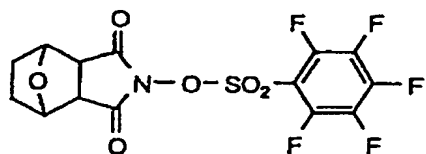
(PAG6-16)



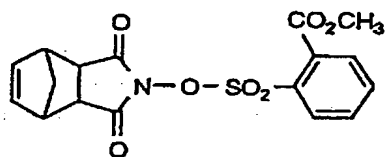
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



(PAG6-20)

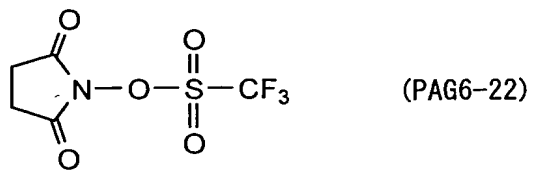
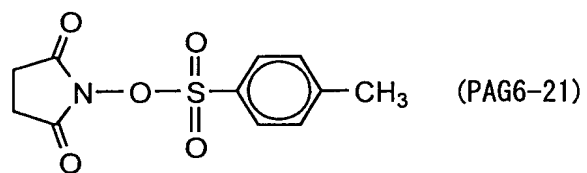
10

20

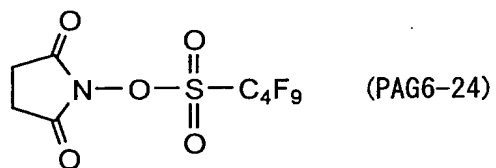
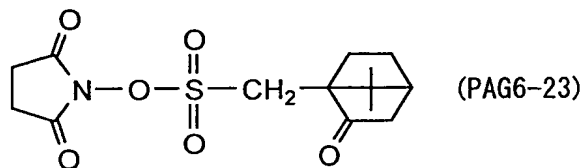
30

[0 1 6 3]

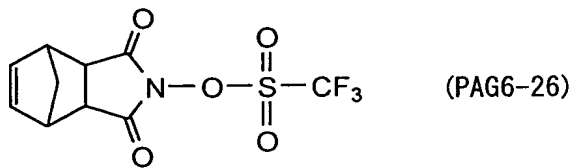
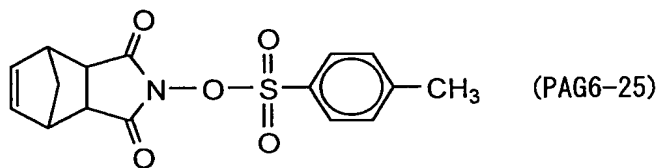
[化 6 6]



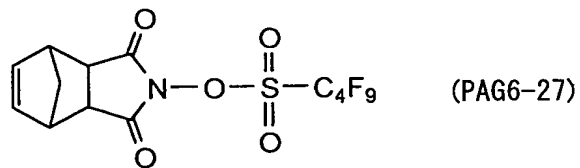
10



20

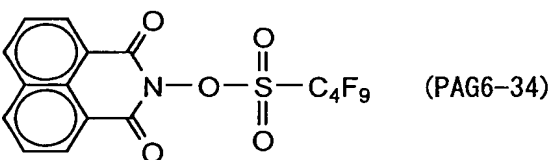
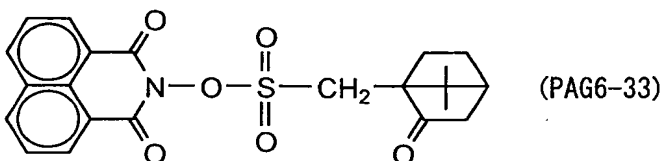
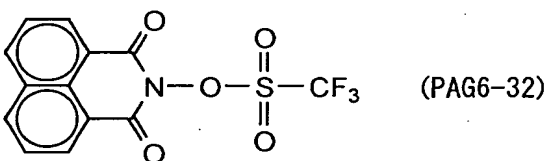
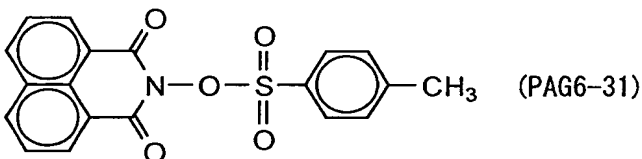
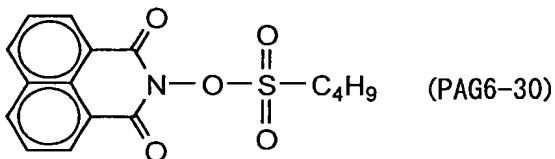
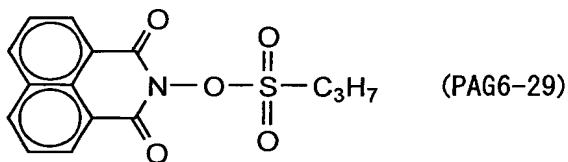
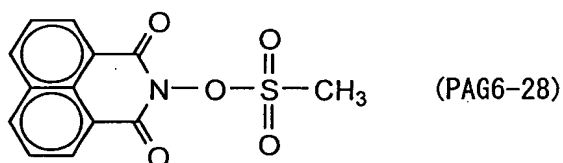


30



【 0 1 6 4 】

【 化 6 7 】

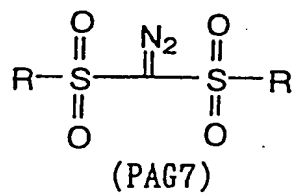


【 0 1 6 5 】

(3) 下記一般式 (P A G 7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 6 6 】

【 化 6 8 】



【 0 1 6 7 】

ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を

10

20

30

40

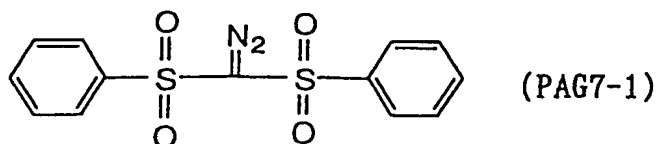
50

表す。

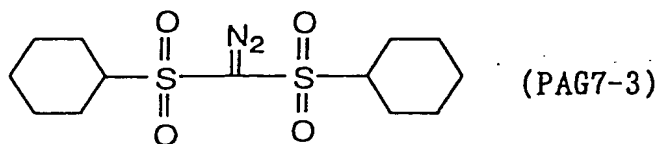
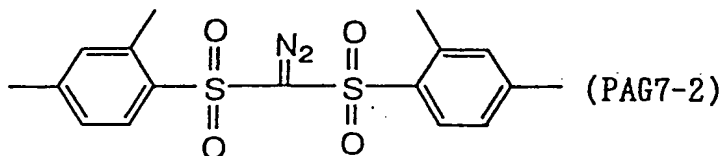
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0168】

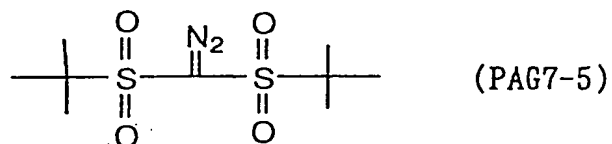
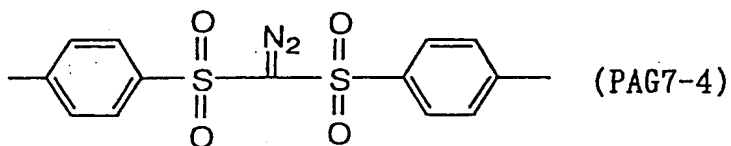
【化69】



10



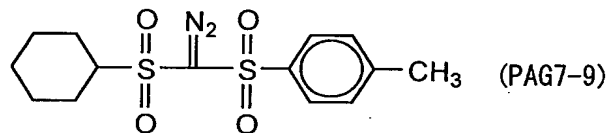
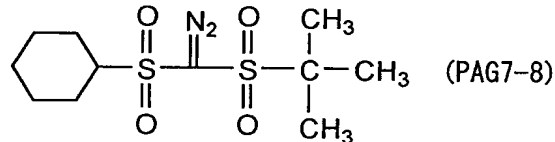
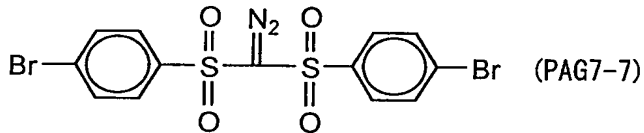
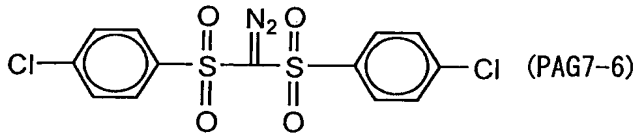
20



30

【0169】

【化70】



【0170】

光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30質量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20質量%、更に好ましくは0.5～10質量%の範囲で使用される。

光酸発生剤の添加量が、0.001質量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30質量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなる傾向がある。

【0171】

〔3〕界面活性剤（D成分）

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、また、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーK P-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる

10

20

30

40

50

【0172】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0173】

上記のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤の他に使用することのできる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0174】

（D）界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%、特に好ましくは0.01～1質量%である。

【0175】

〔4〕有機塩基性化合物（E成分）

10

20

30

40

50

本発明のレジスト組成物は、有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物は、好ましくはフェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、例えば下記 (A) ~ (E) で表される構造が挙げられる。

【0176】

【化71】



10

【0177】

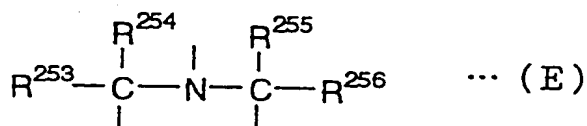
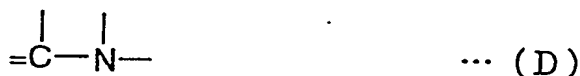
ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0178】

【化72】



20



30

【0179】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換ピペリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

40

【0180】

50

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

20

【0181】

特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

30

【0182】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明のレジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%である。0.001質量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10質量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0183】

〔5〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

40

【0184】

〔6〕溶剤(C成分)

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(P

50

GMEA)、プロピレンカーボネート、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0185】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。溶剤により、レジスト成分の全固形分濃度として、通常3~25質量%、好ましくは5~22質量%、更に好ましくは7~20質量%のレジスト組成物を調製する。

【0186】

尚、塗布面内均一性、保存安定性、疎密依存性、現像欠陥等の観点から混合溶剤を使用することが好ましい。

【0187】

好ましい混合溶剤としては、下記A群の溶剤とB群及びC群から選ばれる少なくとも一つの溶剤との混合溶剤、D群の溶剤とE群及びF群から選ばれる少なくとも一つの溶剤との混合溶剤を挙げることができる。

【0188】

A群：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
B群：プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル
C群： γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート

【0189】

D群：2-ヘプタノン
E群：プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ブチル
F群： γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート

【0190】

上記A群の溶剤とB群の溶剤の使用質量比率(A:B)は、90:10~15:85が好ましく、より好ましくは85:15~20:80であり、更に好ましくは80:20~25:75である。

上記A群の溶剤とC群の溶剤の使用質量比率(A:C)は、99.9:0.1~75:25が好ましく、より好ましくは99:1~80:20であり、更に好ましくは97:3~85:15である。

A、B、C群3種の溶剤を組み合わせる場合には、C群の溶剤の使用質量比率は、全溶剤に対して0.1~25質量%が好ましく、より好ましくは1~20質量%、更に好ましくは3~17質量%である。

上記の好ましい混合溶剤は、他の溶剤を添加してもよい。このような他の溶剤の添加量は、一般的には、混合溶剤100質量部に対し、30質量部以下である。

【0191】

D群の溶剤の使用量は、全溶剤に対して通常30質量%以上であり、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。

E群の溶剤の使用量は、全溶剤に対して通常5~70質量%であり、好ましくは10~60質量%、より好ましくは15~50質量%である。

F群の溶剤の使用量は、全溶剤に対して通常0.1~25質量%、好ましくは1~20質量%、より好ましくは3~15質量%である。

他の溶剤は、通常20質量%以下、好ましくは10質量%以下である。

【0192】

即ち、より具体的には、下記の組み合わせが挙げられる。

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／乳酸エチル、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／ γ -ブチロラクトン、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレンカーボネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル／ γ -ブチロラクトン、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル／プロピレンカーボネート、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／乳酸エチル／ γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／乳酸エチル／プロピレンカーボネート、

2-ヘプタノン／プロピレングリコールモノメチルエーテル、

2-ヘプタノン／乳酸エチル、

2-ヘプタノン／ γ -ブチロラクトン、

2-ヘプタノン／プロピレンカーボネート、

2-ヘプタノン／プロピレングリコールモノメチルエーテル／ γ -ブチロラクトン、

2-ヘプタノン／プロピレングリコールモノメチルエーテル／プロピレンカーボネート、

2-ヘプタノン／乳酸エチル／ γ -ブチロラクトン、

2-ヘプタノン／乳酸エチル／プロピレンカーボネート

また、乳酸エチル／酢酸ブチル（質量比として、通常10／90～90／10、好ましくは30／70～70／30）も挙げることができる。

【0193】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2 μ mが好ましい。

使用することができる基板としては、通常のBare Si基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

また、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0194】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0195】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては

、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0196】

現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液(通常0.1～10質量%)を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

10

【0197】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0198】

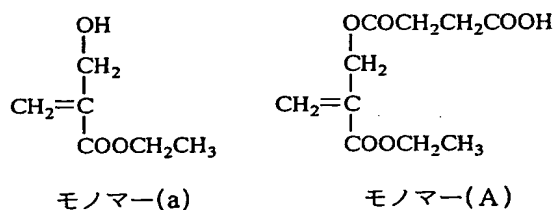
モノマー(A)の合成

フラスコに無水マレイン酸と4-ジメチルアミノピリジン(0.1当量)及びアセトンを仕込み、(α-ヒドロキシメチル)エチルアクリレート(モノマー(a))(1当量)のアセトン溶液を滴下し加え、20時間攪拌した。反応液を酢酸エチル/塩化アンモニウム水で抽出。得られた油層を濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物モノマー(A)を得た。

20

【0199】

【化73】



30

【0200】

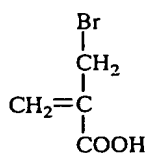
モノマー(B)の合成

フラスコに(α-ヒドロキシメチル)アクリル酸(モノマー(b))(1当量)、クロロホルムを加え、次に氷冷下SOCl₂(1当量)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温下2時間攪拌し、さらにエタノール(2当量)溶液を滴下し加え、20時間攪拌した。反応終了後、反応液を濃縮し、酢酸エチル及び水を加え抽出、さらに油層を水洗、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後の酢酸エチル溶液を濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテル(1当量)を加え、酢酸エチルに溶解した。この溶液に氷冷下、トリエチルアミン(1当量)を滴下し、室温下20時間攪拌した。反応終了後の反応液を水洗し、得られた油層を濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物モノマー(B)を得た。

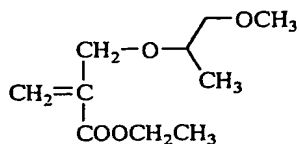
40

【0201】

【化74】



モノマー(b)



モノマー(B)

【0202】

他のモノマーについても上記に準じた方法で合成した。

10

【0203】

樹脂(1)の合成

上記モノマー(A)、イソアダマンチルメタクリレート／ノルボルナンラクトンアクリレート＝15／40／45の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝7／3に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を8mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝7／3溶液40gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン／酢酸エチル＝9／1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1Lでリスラリーし目的物である樹脂(1)を回収した。

20

NMRから求めたポリマーの組成比は14／39／47であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量は8600であった。

【0204】

上記合成例と同様の操作で下記に示す組成比、分子量の樹脂(2)～(10)を合成した。下記表において、繰り返し単位の組成比は、構造式の左からの順番である。

【0205】

【表1】

表1

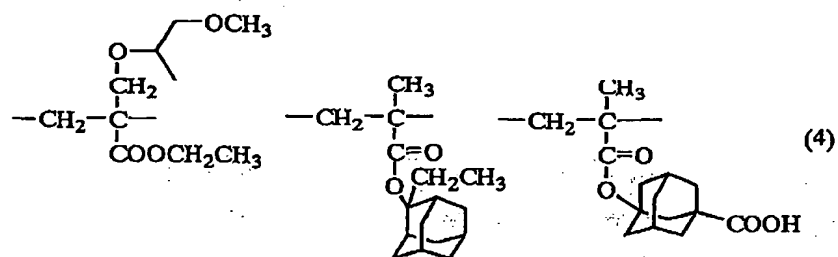
樹脂	第1繰り 返し単位 (mol%)	第2繰り 返し単位 (mol%)	第3繰り 返し単位 (mol%)	第4繰り 返し単位 (mol%)	質量平均 分子量
2	18	45	37		7500
3	33	49	18		8400
4	40	44	16		8300
5	16	42	25	17	7900
6	15	51	34		7800
7	35	44	21		8100
8	12	56	32		7600
9	20	51	11	18	7700
10	15	36	25	24	7200

30

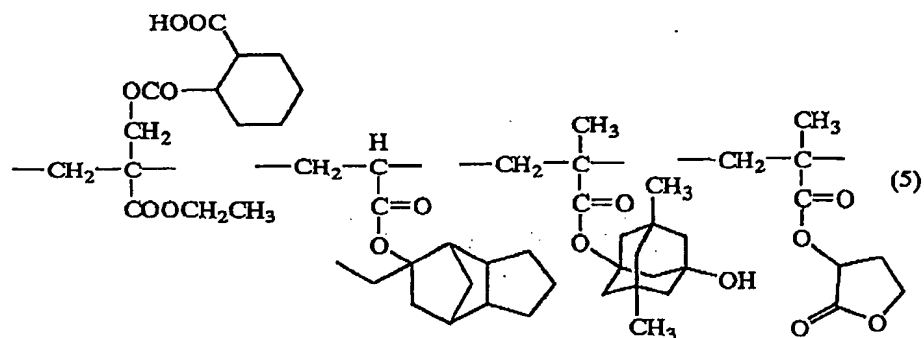
40

【0206】

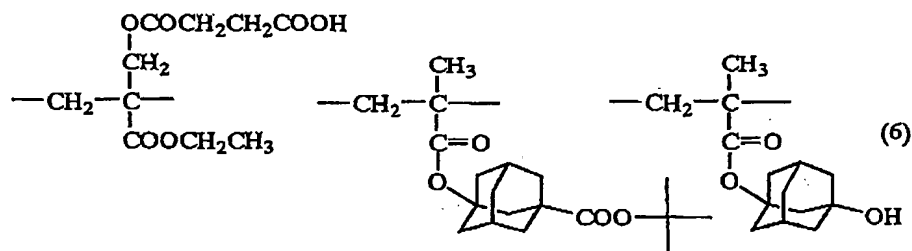
【化75】



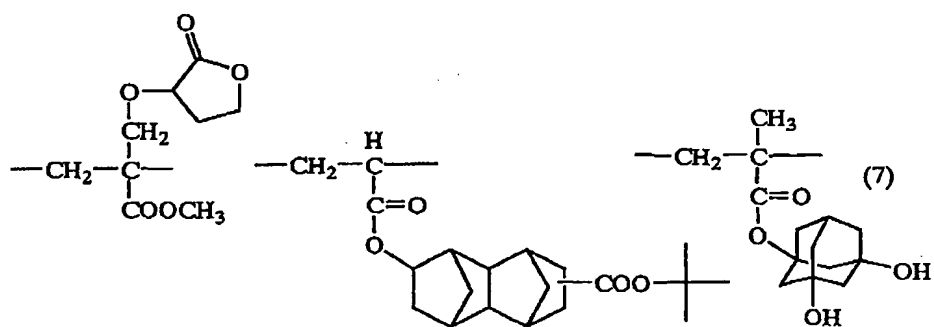
【化 7 6】



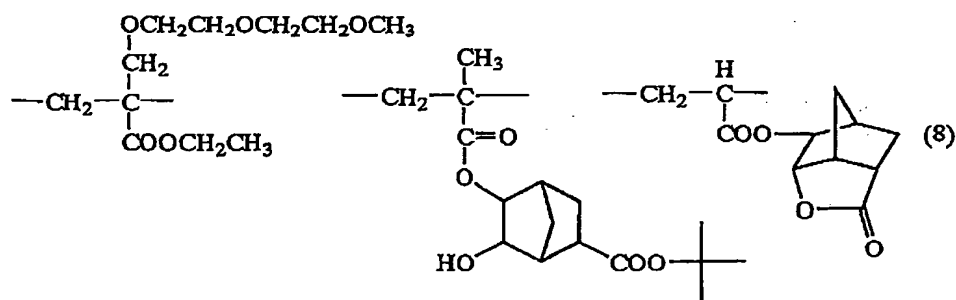
10



20

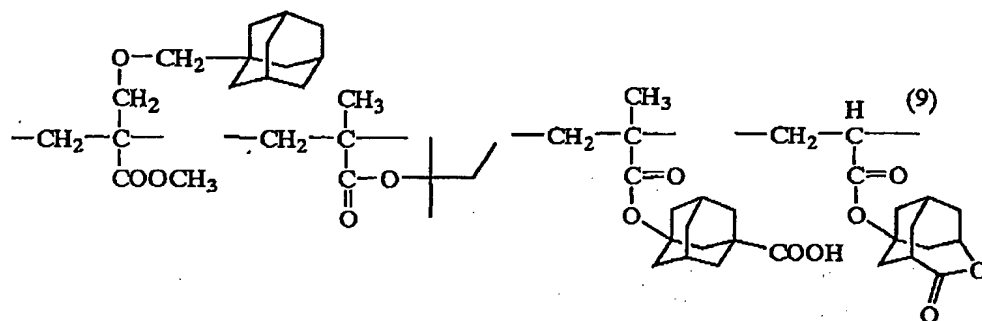


30

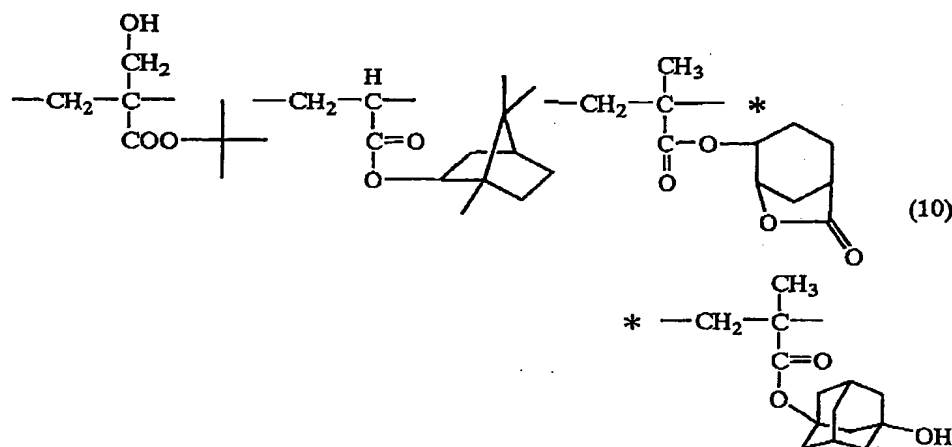


[0 2 0 8]

[化 7 7]



10



20

【0209】

実施例1～10及び比較例1

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

表2におけるように、上記合成例で合成した樹脂、
光酸発生剤、

必要により有機塩基性化合物及び界面活性剤

を表2に示すように配合し、固形分11.5質量%となるように溶剤に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1～10と比較例1のポジ型レジスト組成物を調製した。尚、表2における各成分について複数使用の際の比率は質量比である。

30

【0210】

尚、比較例1に使用した樹脂R1は、特開2000-131847号の実施例2に従い合成した樹脂(イソボルニルアクリレート/イソボルニル(α-ヒドロキシメチル)アクリレート/t-ブチル(α-ヒドロキシメチル)アクリレート=60/10/30(モル比))である。

【0211】

【表2】

40

表 2

実施例	樹脂 (10g)	光酸発生剤	塩基性化合物	界面活性剤 (10mg)	溶 剤
1	1	PAG4-6/4-53 =180mg/200mg	E1=20mg	1	S1/S2=7/3
2	2	PAG 4-39/4-62 =160mg/180mg	E2=22mg	2	S1/S3=95/5
3	3	PAG 4-45/4-63 =150mg/200mg	E3=19mg	3	S1/S2=8/2
4	4	PAG 4-36/4-65 =130mg/250mg	E6=17mg	4	S6/S2=7/3
5	5	PAG 4-48/4-63 =150mg/200mg	E4/E5 =10mg/10mg	5	S4/S5=6/4
6	6	PAG 4-50/4-70 =150mg/200mg	E6=16mg	5	S1/S2=6/4
7	7	PAG 4-52/4-65 =150mg/200mg	E1=19mg	5	S1/S2=7/3
8	8	PAG 4-48/4-65/4-79 =130mg/200mg/50mg	E1/E6 =14mg/6mg	2	S1/S2=7/3
9	9	PAG 4-52/4-70 =150mg/200mg	E2/E6 =12mg/8mg	3	S1/S2=7/3
10	10	PAG 4-48/4-65 =160mg/180mg	E1=20mg	1	S1/S2/S3 =70/26/4
比較例 1	R1	PAG 4-3=200mg	なし	なし	S7

【 0 2 1 2 】

表 2 における各成分の記号は以下を示す。

〔界面活性剤〕

W 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

W 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ (株) 製)

(フッ素及びシリコン系)

W 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)

W 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W 5 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

【 0 2 1 3 】

〔塩基性化合物〕

E 1 : N, N - ジエチルアニリン

E 2 : N, N - ビス (ヒドロキシエチル) アニリン

E 3 : トリオクチルアミン

E 4 : トリフェニルイミダゾール

E 5 : アンチピリン

E 6 : 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

【 0 2 1 4 】

〔溶剤〕

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

S 3 : γ - ブチロラクトン

S 4 : 乳酸エチル

S 5 : 酢酸ブチル

S 6 : 2 - ヘプタノン

S 7 : シクロヘキサノン

【0215】

〔評価方法〕

〔ラインエッジラフネス〕

Brewer Science社製ARC-29をスピナーを利用してシリコンウエハー上に85nm塗布、乾燥した後、上記で調製したレジスト組成物を塗布、130℃、90秒ベークして0.30μmの膜厚で塗設した。

【0216】

こうして得られたウエハーをArFエキシマレーザーステッパ（ISI社製ArF露光機9300）に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で130℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液（2.38質量%）で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。

10

【0217】

線幅120nmのマスク（ライン/スペース=1/1.5）におけるラインパターンを再現する最小露光量により得られた120nmのラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を側長SEM（（株）日立製作所製S-9220）により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

尚、実施例1については、レジスト組成物塗布後及び露光後の加熱温度は120℃とした。

20

【0218】

〔コンタクトホールパターン〕

初めに、Brewer Science社製ARC-29をスピナーを利用してシリコンウエハー上に85nm塗布、乾燥した後、その上に上記で調製したレジスト組成物を塗布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作製し、ハーフトーン位相差シフトマスクを使用し、ArFエキシマレーザ（波長193nm、NA=0.6のISI社製ArFステッパ）で露光し、露光後の加熱処理を130℃で90秒間行い、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。

30

尚、実施例1については、レジスト組成物塗布後及び露光後の加熱温度は120℃とした。

【0219】

〔解像力〕

ハーフトーン位相差シフトマスクのコンタクトホールパターン（180nm、ピッチ540nm）を150nmのパターンサイズに再現する露光量で露光したときの限界解像力（解像できるコンタクトホールの直径（nm））を解像力とした。

【0220】

〔デフォーカスラチチュード〕

デフォーカスラチチュードは、ハーフトーン位相差シフトマスクの150nmのコンタクトホールの寸法が±10%の範囲で許容できるフォーカスの幅（μm）で表した。

40

【0221】

〔露光マージン〕

各々のレジストについて、ハーフトーン位相差シフトマスクの直径150nmのコンタクトホールパターンを再現する最小露光量を±5%変動させて、直径150nmのコンタクトホールパターンを露光、現像したときに得られるコンタクトホールパターンの直径の変動率〔（変動幅（nm）/150nm）×100〕（%）を露光マージンの指標とした。この値が小さいほど好ましい。

【0222】

50

これらの評価結果を下記表 3 に示す。

【 0 2 2 3 】

【表 3】

表 3

実施例	ラインエッジラフネス (nm)	解像力 (nm)	デフォーカスラチチュード (μm)	露光マージン (%)
1	7	130	0.55	11
2	8	135	0.45	12.5
3	7.5	135	0.45	12
4	8	135	0.45	12.5
5	9	140	0.4	13.5
6	7.5	140	0.35	10
7	8	140	0.35	10.5
8	8	140	0.35	10.5
9	10	142.5	0.25	17
10	11	142.5	0.25	19
比較例 1	19	150	0.05	100

【 0 2 2 4 】

表 3 の結果から明らかなように、本発明の組成物は、諸特性に優れていることがわかる。

【 0 2 2 5 】

【発明の効果】

本発明により、ラインエッジラフネスが小さく、コンタクトホールパターン形成時の解像度及びデフォーカスラチチュード、露光マージンなどの諸性能に優れているポジ型レジスト組成物を提供できる。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 菅崎 敦司

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14

CB41 CB43 CB45 CC20 FA17

4J100 AL08Q AL08R AL29P BA02Q BA11Q BA20R BC02Q CA01 CA03 CA04

CA05 DA38 DA39 JA38